Digitized by Google

Willard B. Rising

Digitized by Google

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1838.

Im Deutschen herausgegeben

von

F. Wöhler.

UNIV. OF CALIFORNIA

Achtzehnter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1839.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt.

Physik und unorganische Chemie.

		Seite
	Schall	3
	Menschliche Stimme	21
	Neue Art, die Bewegung tönender Körper sichtbar zu machen	22
Licht.	Theorie für Farben in dünnen Blättern	23
	Leichte Art, gefärbte dünne Häute hervorzubringen	24
	Leichte Art, Newton's gefärbte Ringe hervorzubringen und die feinen Linien in dem Farbenspectrum zu sehen	25
	Interferenz-Versuch von Talbot	26
	Beugung des Lichts	27
	Gesetze für den Durchgang des Lichts durch nicht krystallisirte Media	27
	Polarisation des Lichts u. s. w.	27
	Licht von erhitzten Kalkcylindern	28
	Mangel des Sehvermögens, Farben nicht wohl zu unterscheiden	30
Wärme.	Theorie über ihre Natur	32
	Strahlende Wärme	34
	Specifische Wärme der Gase	37
	Thermometer. Verrückung des Nullpunkts	38
	Gefrierpunkt von Salzlösungen	43
Elektricität.	Verschiedenheit nach der verschiedenen Richtung der Ströme	44
	Elektrischer Strom in Flüssigkeiten	46
	Elektricität im luftleeren Raum	48

237431

Digitized by Google

		Seite
	Elektrische Erscheinungen unter bestimmte mathematische Maasse gebracht	49
	Elektrischer Funken	50
	Contact-Elektricität	51
	Bestimmungen der Wirkungen des hydroëlektrischen Stroms	55
	Relatives Maass für die Quantität von Elektricität in ungleichen Strömen	57
	Versuche über Becquerel's Angabe, dass durch die Verbindung von Säure mit Alkali ein hydroëlektrischer Strom entstehe	62
	Hydroëlektrische Apparate	64
	Magnetoelektrische Ströme	66
	Funken durch thermomagnetische Säulen	71
	Thermomagnetische Erscheinungen zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen	72
	Thermomagnetischer Multiplicator	72
	Elektrische Erscheinungen des Raja Torpedo	74
	Magnetismus	76
Allgemeine physikalische Verhältnisse.	Krystallkraft. Ungleiche Ausdehnung der Krystalle in der Wärme	77
	Dimorphie	80
	Flüssigkeiten. Maximum ihrer Dichtigkeit	84
	Gasarten. Ausdehnung derselben durch Wärme	87
	Ausströmen der Luft durch Röhren	88
	Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe	88
	Barometerskalen	88
	Luftpumpe	89
Chemie.	Theorie der Molecüle	89
	Stöchiometrie	94
Metalloïde und deren Verbindungen unter sich.	Wasserstoff. Ammoniakgehalt in destillirtem Wasser	97
	Hygrometer	98
	Grundeis	98
Stickstoff.	Salpetrige Säure	99
Schwefel.	Schwefelblumen	100
	Schweflige Säure	101
	Schwefelstickstoff	101
Phosphor.	Verbindungen desselben mit Sauerstoff	102
	Phosphoroxyd und phosphorsaures Phosphoroxyd	103
	Schwefelphosphor	112
	Phosphor mit Schwefelkohlenstoff	116
	Bereitung von Jod und Brom	117
Chlor.	Chlorjod	118
	Cyan	119
	Paracyan	120
	Paracyansäure	121
	Melam und Ammelid	121

Digitized by Google

		Seite
	Bor. Leichte Bereitungsart desselben	124
Metalle.	Verbindung derselben mit Stickstoff	125
Alkali und Erden bildende Metalle. Verbindungen derselben.	Barythydrat	127
	Schwefelmetalle in Chlor	127
	Ammoniakbildung	131
	Neue Theorie für die Amide	131
	Thonerde. Künstlicher Rubin	131
Elektronegative Metalle.	Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser	132
	Wolframsäure	134
	Antimonwasserstoff	135
Elektropositive Metalle.	Abscheidung des Iridiums aus dem Platinerz	139
	Vergoldung auf nassem Wege	144
	Palladium in Gold	145
Silber.	Bestimmte Verbindung seines Oxyds mit Bleioxyd	147
	Quecksilber. Löslichkeit desselben im Wasser	148
	Quecksilberoxyd, löslich in Wasser	148
	Amalgame von Nickel, Kobalt, Mangan und Iridium	149
	Vermeintliches Bleioxydhydrat	150
	Wismuth. Zustand von Inactivität darin	150
	Kobalt und Nickel können nicht inactiv gemacht werden	151
	Reines Nickeloxyd	151
	Eisen. Passiver Zustand desselben	153
	Verbesserung von schlechtem Eisen beim Puddlingsfrischen	154
	Reduction des Eisens, und Verbindung desselben mit Kohle durch Cämentation	155
	Eisenoxydul reducirt Kupferoxyd zu Oxydul	160
Salze.	Verhalten der schwefelsauren Salze zur Kohle	161
	Cyanmetalle	163
	Quecksilbercyanid mit Schwefelcyanmetallen	167
Kaliumsalze.	Cyankalium	168
	Kaliumeisencyanür	168
	Zweifach kohlensaures Kali	169
	Arsenigsaures Kali	170
	Salpetersaures Kali-Natron	170
	Kieselsaures Natron	171
	Schwefelsaures Ammoniak	171
	Schwefligsaures Ammoniak ohne Wasser	172
	Chlorschwefel-Ammoniak	174
	Schwefelchlorid mit Ammoniak	175
	Schwefelchlorür mit Ammoniak	178
	Stickstoffsulfid	179
	Salpetersaures Ammoniak und Salmiak	181
	Kohlensaure Kalkerde. Künstlich nachgemachter Dimorphismus derselben	182
	Kohlensaure Talkerde in der Arragonitform	184
	Arsenigsaure Kalkerde	184

Digitized by Google

		Seite
	Schwefelsaure Talkerde	185
	Arsenigsaure Talkerde	185
Metallsalze.	Schwefelsaures Ceroxydul	186
	Schwefelsaures Zinkoxyd	186
	Arsenigsaures Eisenoxyd	187
	Arsenigsaures Bleioxyd	187
	Antimonsaures Bleioxyd	188
	Doppelsalz von Zinnchlorid mit Zinnjodür	189
	Basisches Chlorwismuth	189
	Doppelte Chlorwismuthsalze	190
	Quecksilbersalze in chemischer Verbindung mit Phosphorquecksilber	191
	Quecksilberchlorid mit Jod	193
	Quecksilberchlorid mit Antimonsulfid (*Sulphur auratum antimonii*)	194
	Quecksilberchlorid mit Aether	194
	Lösliches Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Quecksilberoxyd	195
	Borsaures Quecksilberoxyd	195
	Arseniksaures Quecksilberoxydul	196
	Doppelsalz davon mit basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul	197
	Arsenigsaures Silberoxyd	198
	Zweifach chromsaures Silberoxyd	198
	Farbloses Platinsalz	199
	Doppelsalze von Chlorantimon	200
	Wolfram und Molybdän mit Salzbildern und Sauerstoff	200
Chemische Analyse unorganischer Körper.	Reduction des Schwefelarseniks bei gerichtlichen Untersuchungen	201
	Bestimmung des Kobaltgehalts in Speisen	204
	Bestimmung der Vergiftung mit Schwefelsäure in gerichtlichen Fällen	205
	Entdeckung kleiner Mengen von Chlor in Brom- und Jodkalium oder Natrium	205
	Instrumente	206
	Filtra	207
	Filtrirpapier	208
	Lampe zum Glasblasen	210

Mineralogie.

	Optische Kennzeichen der Mineralien	212
	Grundformen des tesseralen Systems	212
	Skale für die Schmelzbarkeit der Mineralien	212
	Specifisches Gewicht der Mineralien	213
	Reflections - Gonyometer	214
Neue Mineralien.	Palladiumoxydul	214
	Bleisuperoxyd	215

Digitized by Google

		Seite
	Kupferblau	215
	Malthacit	215
	Variscit	216
	Lavendulan	216
	Diadochit	217
	Symplesit	217
	Kohlensaure Yttererde	218
Bekannt gewesene Mineralien.	Quecksilber in neueren Erdschichten	219
	Nickelkies	220
	Silberkupferglanz	220
	Berthierit	221
	Boulangerit	221
	Arsenikkies	222
	Kobalthaltige Mineralien von Modum in Norwegen	223
	Bergkrystall	223
	Diaspor	224
	Serpentin-Krystalle von Snarum	225
	Nontronit	225
	Opalin-Allophan	227
	Halloisit	227
	Phenakit	228
	Pyrosmalit	228
	Agalmatholit	228
	Periklin	229
	Gedrit	231
	Davidsonit	231
	Bergholz	231
	Turmalin	232
	Grünsand	232
	Chloritoid	233
	Barytocalcit	233
	Fossile Knochen	234
	Edwardsit	235
	Brochantit	235
	Kupferglimmer	236
	Vanadinsaures Bleioxyd	236
	Manganoxydul-Alaun	237
	Chlorblei mit kohlensaurem Bleioxyd	237
	Organische Ueberreste	237
	Ozokerit	238
	Steinkohlen	238
	Quellsäure und Quellsatzsäure	239
	Pathologie der Mineralien	240

Pflanzenchemie.

Einfluss der Erde auf die darauf wachsenden Pflanzen	247
Ackererde. Bestandtheile derselben.	248

Digitized by Google

		Seite
	Zusammensetzung der Quellsäure	249
	Pflanzen für die Zubereitung von Speisen frisch zu erhalten	251
	Organische Schuppen auf Pflanzen	252
	Organische Analyse	253
	Neues Princip für organische Analysen	261
	Lampe zu Verbrennungen bei organischen Analysen	264
	Neue Ansicht über die Zusammensetzung verschiedener vegetabilischer Säuren	264
	Zusammensetzung der Milchsäure	269
Pflanzensäuren.	Essigsaures Bleioxyd	273
	Ameisensäure	275
	Weinsäure	276
	Metaweinsäure ist mit der Weinsäure nicht isomerisch	277
	Neue Säure aus Traubenzucker	279
	Atropasäure	280
	Acidum smilaspericum	280
	Galläpfelsäure.	281
	Catechusäure	282
	Pectinsäure	282
	Vegetabilische Säuren durch Schwefelsäure aus fetten Oelen	284
	Oelsäure und Elaïdinsäure	300
	Elaïdinsäure	302
	Producte von der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure	304
	Elaïdinsäure	304
	Oenanthsäure	305
	Korksäure	305
	Pimelinsäure	308
	Adipinsäure	309
	Azoleinsäure	313
	Oenanthsäure im Brantwein	314
Pflanzenbasen.	Neue Pflanzenbase. Jervin	317
	Bereitung des Aconitins	318
	Atropin	319
Indifferente Pflanzenstoffe.	Zucker, Verbindung desselben mit Basen	320
	Zusammensetzung der Stärke	323
	Dextrin	325
	Moosstärke	326
	Inulin, Pflanzenschleim aus den Samen von Pyrus Cydonia und Sphaerococcus crispus	327
	Pflanzenleim und Eiweiss	327
	Emulsin	330
	Vermögen der fetten Oele, arsenige Säure und Arseniksäure aufzulösen	330
	Fettes Oel von Théa oder Camellia	332
	Bereitung der flüchtigen Oele	332
	Terpenthinöl mit Bleiessig	333

Digitized by Google

	Seite
Dadyl und Citryl mit Chlor	333
Oel aus Juniperus virginiana	334
Lindenblumenöl	335
Oel aus Philadelphus coronarius	336
Spiraeaöl	336
Flüchtige Oele von gegohrenen Flüssigkeiten	337
Fuselöl aus Kornbrantwein	338
Campher	340
Entstehung des Bittermandelöls aus Amygdalin	341
Bereitung und Zusammensetzung des Amygdalins	342
Amygdalinsäure	344
Emulsin	346
Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl	349
Benzhydramid	352
Azobenzoile	353
Benzoinamid	354
Azobenzoide	355
Bittermandelöl mit Schwefelsäure	361
Mandelsäure, Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Bittermandelöl	365
Harze. Pininsäure und Silvinsäure	365
Resina anime	365
Copalfirniss	366
Caoutchouc, neue Art, es in einen emulsionsähnlichen Zustand zu versetzen	366
Pflanzenfarben. Versuche über die Farbstoffe, von Chevreul	367
Farbe der Blumen	380
Blattgrün	381
Krapproth	386
Indigo	387
Theïn und Caffeïn	388
Senegin	394
Phloridzin	395
Cetrarin	396
Porphyroxin	399
Weingährung	400
Branntwein. Sein Gehalt an Fuselöl	403
Wasserfreier Alkohol mit Kalium und Natrium	404
Aether	407
Schwefelsaures Aethyloxyd und seine Doppelsalze	407
Kohlensaures Aethyloxyd-Kali	415
Aetherarten mit Brenzsäuren	416
Brenzcitronensaures Aethyloxyd	416
Brenzweinsaures Aethyloxyd	417
Brenzschleimsaures Aethyloxyd	418
Verbindungen des Aethyloxyds mit fetten Säuren	420
Korksaures Aethyloxyd	423

Digitized by Google

	Seite
Chlorcyan-Aethyloxyd	424
Aetherarten mit Chlor	425
Aethylchlorür mit Chlor	430
Formylchlorür	431
Formylsuperchlorür	433
Jodal	435
Formylsuperjodid	436
Formylsulfid	437
Formylsupercyanid	438
Oelbildendes Gas, als Radical für Aetherarten betrachtet	438
Elaylchlorür. Bestandtheil darin	439
Elaylschwefelsäure	441
Althionsäure	443
Platinsalze mit Kohlenwasserstoff	445
Saure Gährung. Theorie der sauren Gährung	449
Säure im Sauerkraut	450
Lampensäure	451
Producte der trocknen Destillation. 1. Destillations-Producte von Holz. Holzalkohol	453
Schwefelsaures Methyloxyd	455
Holzäther, kohlensaures Methyloxyd	455
Schwefelsaures und oxalsaures Methyloxyd mit Kalihydrat	455
Methyloxyd mit fetten Säuren	456
Chlorcyan-Methyloxyd	457
Korksaures Methyloxyd	457
Methyloxyd mit Cyansäure	458
Methylcyanür mit Salzen	459
Pyroxanthin	460
Producte der Destillation des Theers	462
Chrysène	462
Idrialin mit Salpetersäure	465
Pyrèn	465
Chlorophenyl	467
Naphtalinschwefelsäure.	468
Verbindungen aus der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin. Dekahexyl-superchlorid	474
Dekapentylchlorid	475
Destillations-Producte von Alaunschiefer. Ampelin und Ampelinsäure	477
Destillations-Producte von Pflanzensäuren und deren Salzen. Aceton	478
Aceton mit Kalium	485
Aceton	486
Alkarsin	487
Producte von der Destillation der Citronensäure	502
Destillations-Producte der camphersauren Salze	502
Destillations-Producte von valeriansauren Salzen	504
Trockne Destillation der Mekonsäure	505
Destillations-Product von der Weinsäure	506

Digitized by Google

	Seite
Destillations-Product der Benzoësäure	507
Destillations-Producte von Lipinsäure und Paralipinsäure	507
Destillations-Producte von Caoutchouc	509
Campher-Dämpfe über glühendes Eisen getrieben	511
Destillations-Producte von Harz	511
Destillations-Producte von kohlensaurem Kali mit Kohle	512
Pflanzenanalysen	529

Thierchemie.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des phosphorhaltigen Gehirnfetts	530
Blut und dessen Bestandtheile. Fibrin und Albumin	534
Eiweiss mit Metallsalzen	536
Untersuchung des Bluts, von Lecanu	538
Eiweiss mit kohlensaurem Alkali	550
Verhalten des Bluts zur Luft bei dem Athmen	551
Flüssigkeit der serösen Häute	553
Milchiger Harn	554
Harn nach Magenkrampf	554
Harn von Cholerakranken	555
Harnstoff in ausgebrochenen Flüssigkeiten	555
Harnsäure und harnige Säure	556
Zersetzung der Harnsäure durch oxydirende Reagentien	558
Allantoin	559
Zersetzungs-Producte durch Salpetersäure	564
Alloxantin	567
Alloxan	571
Parabansäure	586
Oxalursäure	589
Alloxansäure	594
Mykomelinsäure	598
Thionursäure	600
Uramil	604
Uramilsäure	507
Mesoxalsäure	612
Fruchtwasser von Frauen	626
Milch	627
Käsegift	627
Milchzucker erleidet die Weingährung	627
Krankheitsproducte, Krystalle in den Fäces	629
Krystalle im Herzen	630
Eiter	631
Pyin	633
Lungen-Auswurf	637
Nasenconcrement	637
Gallenstein	637
Fungus medullaris	637
Osteosarcom	638

Digitized by Google

	Seite
Enchondrom	639
Thierische Stoffe, theils von verschiedenen niederen Thierklassen, theils durch Reagentien hervorgebracht. Leberthran	640
Leim und Chondrin	640
Badeschwamm	644

Geologie.

Temperaturverhältnisse des Erdballs	646
Ungleiche Temperatur im Granit und Thonschiefer	653
Hohes specifisches Gewicht der Erdkugel und dessen Ursache	654
Brennbares Gas in der Gegend von Baku	656
Zoologische Geologie	657
Fossile Krokodillschuppen	658
Koprolithen	658
Seewasser	659
Gaea Norwegica	659

Digitized by Google

Physik und unorganische Chemie.

Unsere Zeit strebt vorwärts; man bemüht sich eifrig um Verbesserungen und Zuwachs in den bürgerlichen Lebensverhältnissen, in der Industrie und den Gewerben, in den Künsten und Wissenschaften. Es ist ein erfreuliches Amt, Berichterstatter über die Fortschritte zu sein, vor allen aber über die in den Wissenschaften; diese sind positiv, gross und einflussreich, weil sie nicht blos den Umfang des menschlichen Wissens erweitern, sondern weil auch ihre Anwendung den allgemeinen Wohlstand in nicht geringem Grade vermehrt, durch die Erleichterung der Wege zur Befriedigung mehr oder weniger wahrer Bedürfnisse. Die Wichtigkeit dieser Anwendungen ist in der letzteren Zeit so gross geworden, dass sie sich in mehreren Ländern bei der Bearbeitung der Wissenschaften zur Hauptsache gemacht hat. Dies mag nicht getadelt werden. Wenn aber die Wissenschaften aufhören würden, ihrer selbst wegen bearbeitet zu werden, und sie nur in Rücksicht auf ihre Anwendung betrieben würden, so möchten sie bald in Stillstand gerathen und für die Anwendung wenig oder nichts Neues mehr gewonnen werden. Der, welcher bei einer wissenschaftlichen Forschung fragt:

Digitized by Google

wozu nützt sie? hat keinen Sinn für die Wissenschaft. Jede neue positive Kenntniss, wie unanwendbar sie auch im bürgerlichen Leben erscheinen mag, führt zu noch andern Kenntnissen, mit denen sie sich verknüpft und, während sie zur Entwickelung der Begriffe beiträgt, bringt sie Resultate hervor, deren Wichtigkeit an der Wiege der Forschung meistens nicht prophezeiht werden konnte. In den Wissenschaften ist nichts zu geringe, dass es nicht erforscht und gekannt zu werder verdiente, und das dem Anschein nach Unbedeutendste, was entschleiert wird, hat einen Werth, der mit der Zeit sehr gross werden kann.

Deutschlands Gelehrten sind wir es schuldig anzuerkennen, dass ihren Bestrebungen in der Physik und Chemie die Wissenschaften mehr zu verdanken haben, als den Gelehrten mehrerer anderen Länder, wenn auch diese unter den Ihrigen den einen oder andern hatten, welcher die von Deutschland übertraf, wie Newton, Davy, De la Place, Cuvier; aber in Deutschland werden von der *grösseren Anzahl* von Gelehrten die Wissenschaften ihrer selbst wegen bearbeitet; in vielen andern Ländern haben die *meisten* ihre Hauptbestrebungen auf deren Anwendung für das bürgerliche Leben gerichtet. — So lange der Geist der deutschen Naturforscher lebt, wird die Frage: wozu nützt es? dort Niemanden von einem Gegenstande der Forschung abhalten, Niemanden verlegen machen, wenn er keinen materiellen Vortheil, der dadurch zu erreichen sein könnte, anzugeben vermag. Ich habe mit dieser Einleitung beabsichtigt, darauf aufmerksam zu machen, dass die Wissenschaften zweierlei Entzweck haben, von denen

Digitized by Google

der eine materieller Vortheil ist, der andere aber ein höherer, und die Basis für den ersteren bildet, nemlich klare Begriffe und erweiterte sichere Kenntnisse. — Wird der letztere verabsäumt, so macht der erstere wenige oder keine Fortschritte.

Ueber den Schall sind einige wichtige Untersuchungen angestellt worden. Unter diesen nehmen die von Savart über die longitudinalen Vibrationen die erste Stelle ein*). Sie sind von so ausgezeichnetem Werth, dass ich darüber einen umständlicheren Bericht geben zu müssen glaube. Schall.

Stäbe, die longitudinal vibriren und ihre beiden Enden frei haben, können, gleich wie die Luftsäulen in den an beiden Enden offenen Pfeiffen, Töne hervorbringen, bei denen die Anzahl der Vibrationen die Reihe der natürlichen Zahlen 1, 2, 3, u. s. w., befolgt. Wenn sie ihren Grundton geben, so zeigt die Erfahrung, dass der geringste Druck auf irgend eine beliebige Stelle, ausser auf die Mitte ihrer Länge, die Bewegung derselben unbedingt aufhebt. Lässt man sie den zweiten Ton hervorbringen, so kann man sie nur an zwei Punkten berühren, die von ihren Enden in einer Entfernung liegen, die gleich ist dem vierten Theil ihrer Länge. Wird der dritte Ton hervorgebracht, so findet man drei Stellen, wo die Stäbe berührt werden können, ohne dass ihre Oscillationen aufhören, nämlich in der Mitte und in einer Entfernung von beiden Enden, die ein Sechstheil ihrer Länge beträgt. Dasselbe findet auch statt bei tönenden Luftsäulen in Pfeiffen,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 337.

Digitized by Google

deren beide Enden offen sind, die an keinen anderen Stellen, als an ihren Nodalflächen berührt werden können. Ausserdem verhält sich, sowohl bei Stäben als bei Luftsäulen, die Anzahl der Vibrationen umgekehrt, wie die Längen der vibrirenden Theile. Zwischen diesen beiden Arten von Vibrationen findet also eine grosse Aehnlichkeit statt. Bestreut man aber die Flächen eines longitudinal vibrirenden Stabes mit trocknem und feinem Sand, so wird auf ihnen sogleich eine gewisse Anzahl von Nodallinien gebildet, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, dass die, welche auf einer Seite des Stabes liegen, immer ungefähr der Mitte von den Zwischenräumen entsprechen, welche die Nodallinien von der entgegengesetzten Seite scheiden. Dabei ist die Anzahl dieser Linien um so geringer, je grösser die Transversal-Dimensionen der Stäbe sind, bei übrigens gleicher Länge der Stäbe und gleicher Substanz, woraus sie gebildet sind. Sind die Stäbe vierkantig oder auch cylindrisch, so kann es vorkommen, dass die Nodallinien schraubenförmig gehen, bisweilen von rechts nach links, bisweilen umgekehrt, oder auch so, dass sie sich nach entgegengesetzten Richtungen in den beiden Hälften der Stäbe drehen.

Die vorhin erwähnte abwechselnde Lage der Nodallinien kommt nicht nur bei solchen Körpern vor, die eine grössere Länge haben, und in der Richtung ihrer grössten Dimension vibriren; sie wird auch bei Körpern bemerkt, deren drei Dimensionen verhältnissmässig weniger verschieden sind. Eben so kommt sie vor bei gespannten Saiten und Streifen, bei Stäben, die mit einem oder mit beiden Enden befestigt sind, so wie bei Stäben,

Digitized by Google

sowohl wenn sie in longitudinale als wenn sie in transversale Vibration gesetzt werden. — Diese Nodallinien scheinen auf nicht mehr als auf zweierlei Weise erklärt werden zu können. Sie sind entweder eine den longitudinalen Vibrationen angehörende Eigenthümlichkeit, oder sie werden von einer besonderen Art von Vibrationen hervorgebracht, welche die longitudinale Bewegung begleitet und von derselben verursacht wird. Um zu entscheiden, welche von diesen beiden Erklärungsweisen die richtige sei, hat Savart durch eine grosse Anzahl von Versuchen die Gesetze für das Nodalsystem bei longitudinal vibrirenden Körpern ausgemittelt. Bei Stäben mit rectangulärer und runder Durchschnittsfläche hat er gefunden 1) dass die Längen der vibrirenden Theile constant sind, wenn Länge und Dicke dieselben sind, ihre Breite mag so gross sein, wie sie will. 2) Diese Längen verhalten sich, wie die Quadratwurzel der Dicke, wenn die Länge der Stäbe dieselbe ist, und wie die Quadratwurzel des Durchmessers, wenn die Stäbe cylindrisch sind. 3) Sie verhalten sich wie die Quadratwurzel der Länge, wenn die Dicke oder der Durchmesser constant ist. Aus diesen Gesetzen kann man den Schluss ziehen, dass die Nodallinien, welche der Sand bei longitudinalen Vibrationen bildet, einer besonderen Schwingung angehören, die gegen die Länge der Stäbe normal oder transversal ist; denn die angeführten Gesetze sind ganz dieselben, welchen die Längen der vibrirenden Theile unterworfen sein würden, wenn eine solche besondere transversale Nebenschwingung wirklich stattfände, und diese zugleich isochron oder gleichzeitig mit

Digitized by Google

den longitudinalen Vibrationen ist. Dasselbe gilt auch von den Längen der vibrirenden Theile bei gespannten Saiten und Streifen, wenn sie longitudinal vibriren. Savart's Versuche zeigen dabei, dass der Zwischenraum, welcher bei der erwähnten Nebenschwingung zwei Knoten trennt, doppelt so lang ist, als die Länge der vibrirenden Theile bei der gewöhnlichen transversalen Schwingung, wenn sie denselben Ton gibt. — Einer der überzeugendsten Beweise, dass die Nodallinien bei longitudinal vibrirenden Körpern nicht unbedingt dieser Art von Schwingung angehören, ist, dass man nicht selten Stäbe und Streifen findet, welche sie gar nicht hervorbringen. Dies findet oft statt bei Stäben von Spiegelglas und bei Metallstäben, die durch die Ziehscheibe gezogen worden sind.

Obgleich, wie nun gezeigt wurde, die transversale Nebenschwingung, von welcher die longitudinalen Vibrationen begleitet sind, denselben Gesetzen unterliegt, wie die gewöhnliche transversale Schwingung, so sind doch diese beiden Arten von Transversalschwingungen nicht ganz von derselben Natur. Wenn ein Stab oder ein Streifen die gewöhnlichen Transversal-Vibrationen macht, so entsprechen die Nodallinien, wie man weiss, auf beiden Seiten genau einander; während dagegen bei longitudinalen Vibrationen die Nodallinien abwechselnd auf den entgegen gesetzten Seiten des vibrirenden Körpers liegen. Streut man ausserdem auf eine horizontale Fläche des Stabes Sand, so wird die Bewegung desselben in dem ersten Fall normal oder perpendiculär, und in dem letzten Fall tangential. Diese Un-

Digitized by Google

gleichheiten haben ihren Grund darin, dass die longitudinalen Contractionen des Stabes zu transversalen Biegungen Veranlassung geben, auf dieselbe Weise, wie wenn man den Stab in der Richtung seiner Achse zusammendrückt. Bei einem gewissen Grade von Druck bekommt dann der Stab in einem Augenblick eine grössere oder geringere Anzahl von abwechselnden Biegungen. Wären diese Biegungen von nur einem einzigen Stoss gegen das Ende des Stabes bewirkt, so würden sie sich nach einer gewissen Zeit auf den entgegengesetzten Seiten wieder erzeugen und also abwechselnd von einer Seite der Achse des Stabes zur anderen oscilliren, aber in dem Fall, der hier in Rede steht, kann dies nicht stattfinden, weil auf die Contraction eine longitudinale Dilatation folgt, welche die transversalen Biegungen verhindert auf die andere Seite der Achse überzugehen. Die vorhin erwähnte Nebenschwingung muss daher nur aus halben Oscillationen bestehen, deren Anzahl mit der der longitudinalen Vibrationen gleich ist, und welche bei zwei an einander gränzenden vibrirenden Theilen nach entgegen gesetzten Richtungen gehen. Weniger leicht scheint auf den ersten Blick die tangentiale Bewegung des Sandes erklärbar zu sein, zumal weil deren Richtung auf den parallelen Seiten des Stabes beständig entgegen gesetzt ist. Savart hat jedoch gezeigt, dass die Erklärung einfach ist und das Phänomen darauf beruht, dass jeder Theil, der gebogen wird, auf der auswärts gebogenen Seite eine Dilatation erleidet, dagegen aber eine Contraction auf der einwärts gebogenen Seite, wodurch die Molecüle des Stabes ihre Lage verändern auf eine

Digitized by Google

solche Weise, dass die bemerkte Bewegung des Sandes daraus entstehen müsse.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass der Ton, welcher von den longitudinalen Vibrationen bewirkt wird, nicht ein einfacher ist, sondern aus zwei Tönen besteht, von denen der eine aus den longitudinalen Contractionen und Dilatationen entsteht, und der andere aus den transversalen Nebenvibrationen. Die vollkommene Gleichzeitigkeit dieser zwei Bewegungen macht die beiden Töne unison, so dass sie nicht von einander zu unterscheiden sind. Es kann jedoch geschehen, dass die gewöhnlichen transversalen Vibrationen zugleich entstehen, und dann einen Ton hervorbringen, welcher immer die niedrigere Octave von dem longitudinalen Grundton ist. Dieser niedrige Ton lässt sich nur stossweise hören, und wenn er hervorgebracht wird, hört der Longitudinal-Ton fast immer auf; beide können jedoch neben einander existiren. Um ihn hervorzubringen, umfasst man einen in völliger Vibration begriffenen Stab mit einem Tuchlappen und reibt ihn damit etwas stärker als gewöhnlich. In demselben Augenblick, wo der tiefere Ton entsteht, empfindet man in den Fingern kleine aufeinanderfolgende Stösse, die deutlich zu erkennen geben, dass die Bewegung in dem Stabe ihren Character verändert hat. Macht man diesen Versuch mit einem langen und schmalen Stab, der horizontal liegt und mit seiner unteren Seite in Wasser taucht, so sieht man, dass das Wasser mitten in jeder Biegung, welche der Stab macht, in Gestalt von Tropfen auf beiden Seiten des Stabes mit gleicher Kraft mehrere Decimeter weit geworfen wird,

Digitized by Google

während das Wasser in der Nähe der Schwingungsknoten in Ruhe bleibt, deren Entfernung von einander man auf diese Weise mit der grössten Leichtigkeit messen kann. Stellt man diese Messung an, so findet man, dass, in jedem besonderen Fall, die Längen der vibrirenden Theile dieselben sind, als sie sein würden, wenn der Stab transversal oscillirte und die tiefere Octave von dem Longitudinalton gäbe. Man findet hierbei zugleich, dass, wenn man den Abstand zweier benachbarter Knoten auf beiden Seiten des longitudinal vibrirenden Stabes zur Einheit nimmt, sich diese Länge zu der Länge der vibrirenden Theile, die die untere Octave geben, wie $1 : \sqrt{2}$ verhält. — In dem letzteren Fall vibriren die Stäbe transversal, aber ihre Oscillationen sind auf beiden Seiten der Axe symetrisch, während dagegen, wie vorhin erwähnt wurde, die Nebenschwingung, welche gewöhnlich die longitudinalen Vibrationen begleitet, nur aus halben Transversal-Oscillationen besteht. Diese letztgenannten können, wenn der Stab in heftige Erschütterung versetzt wird, die Stärke erreichen, dass sie, während der Stab ausgedehnt wird, auf die andere Seite der Axe überspringen. Werden sie dann von der folgenden Contraction in dem Stabe überrascht, so müsste, anstatt zwei halber Oscillationen, nur eine einzige ganze Oscillation entstehen, und wenn diese dann fortfährt, sich bald nach der einen bald nach der andern Seite der Achse symetrisch zu bewegen, so müsste die auf diese Weise entstandene Anzahl von Transversal-Oscillationen in derselben Zeit nur halb so gross, wie vorher, werden, und folglich müsste auch der Ton, wel-

Digitized by Google

chen sie geben, eine Octave niedriger, wie vorher, sein. Aber damit diese Anzahl von Vibrationen entstehen könnte, müssten nothwendig die Längen der vibrirenden Theile im umgekehrten Verhältnisse wie die Quadratwurzel aus der Anzahl der Vibrationen, zunehmen, weil sich bei transversal vibrirenden Stäben die Anzahl der Vibrationen umgekehrt verhält, wie die Quadrate der Längen der vibrirenden Theile. — Gespannte Streifen geben die hier erwähnte niedrigere Octave viel leichter, als Stäbe. Die Ursache davon ist einfach die, dass, weil die Anzahl ihrer Transversal-Vibrationen sich umgekehrt verhält, als schlechtweg ihre Länge, nichts anders nöthig ist, um diese Anzahl nur halb so gross zu machen, als dass die Längen der vibrirenden Theile verdoppelt werden, oder, was dasselbe ist, dass zwei Biegungen nach entgegengesetzten Seiten in eine einzige verwandelt werden.

Die Systeme von Nodallinien, welche bei longitudinal vibrirenden Stäben entstehen, sind nichts Anderes als dieselben Nodalsysteme, die bei transversal vibrirenden Stäben entstehen, nur mit dem Unterschied, dass eine gewisse Anzahl von Linien theils auf der einen theils auf der andern Seite der Stäbe verschwindet, so dass die Lage der übrig bleibenden Nodallinien abwechselnd wird. Savarts Untersuchungen hierüber gestatten keinen Auszug und können ohne Beifügung von Figuren nicht deutlich verstanden werden, weshalb hier nur die allgemeinen Resultate derselben in der Kürze angeführt werden können. Die Charactere des Nodalsystems beruhen so wohl auf der Form der Stäbe, als auf dem Verhältniss ihrer Trans-

Digitized by Google

versal-Dimensionen unter sich und zu der Länge der Stäbe. Diese Systeme variiren sehr, auch für die einfachsten Formen, z. B. wenn die Durchschnittsfläche der Stäbe quadratisch oder rund ist — die einzigen Fälle, wo man die Anzahl der Nodallinien bestimmen und deren Gestalt voraussagen kann. Im Allgemeinen sind diese Systeme aus spiralförmigen oder schraubenförmigen Nodallinien zusammengesetzt, die entweder nach derselben Richtung von dem einen Ende des Stabes zu dem andern gehen, oder in den beiden Hälften des Stabes eine entgegengesetzte Richtung haben, oder sie sind auch aus transversalen Linien gebildet, die eine auf den entgegengesetzten Seiten abwechselnde Lage haben, und deren Enden rechtwinklich auf zwei longitudinale Nodallinien, welche zwei diametral entgegengesetzte Kanten des Stabes einnehmen, fallen.

Die besonderen Zustände, in denen sich der vibrirende Körper befindet, können auf die Nebenschwingung, von welcher die longitudinalen Vibrationen begleitet werden, einwirken. Savart hat die Einflüsse von Härtung, Spannung, innerer Structur des vibrirenden Körpers, Temperatur und Zeit untersucht. Es ist bereits vorhin bemerkt worden, dass longitudinal vibrirende Stäbe bisweilen keine Nodallinie zeigen, und dass dieses z. B. der Fall sei mit gezogenen Metallstäben und Stäben von Spiegelglas. In solchen Fällen hat der Schall weniger Reinheit und Stärke, wie gewöhnlich. Dieses Phänomen hört gewöhnlich auf, wenn man die Stäbe glüht, worauf sich die Nodallinien wieder hervorbringen lassen. Durch eine einigermassen starke Spannung kann man,

Digitized by Google

wenn man will, einem Metallstreifen, auch wenn er geglüht worden ist, die Eigenschaft, Nodallinien zu geben, benehmen; aber diese bekommt er wieder, wenn man ihn hierauf eine Weile vibriren lässt. Aus diesen Thatsachen scheint man schliessen zu können, 1) dass das Ziehen durch Ziehscheiben die Metalle in einen Spannungszustand versetzt, der fortdauert, auch wenn die Ursache, die ihn herbeiführte, zu wirken aufhört. 2) dass Spiegelglas durch Abkühlung oder vielleicht auch durch Polirung ebenfalls in eine solche Spannung versetzt werden kann; und 3) dass die longitudinalen Vibrationen selbst die Lage der Molecüle der Körper modificiren können. Dass diese letzte Folgerung wirklich Grund hat, kann man auf eine sehr frappante Weise durch folgende einfache Versuche darlegen: Wenn man einen mit seinem einen Ende befestigten Metalldraht dadurch anspannt, dass man an sein anderes Ende ein Gewicht hängt, nachdem man ihn vorher über eine leicht bewegliche Metallrolle hat gehen lassen, und ihn hierauf in longitudinale Vibrationen versetzt, so sieht man den Draht während den fortdauernden Vibrationen sich bedeutend verlängern. Kupferstreifen von 7 bis 9 Millimeter Breite, 1 Millimeter Dicke und ungefähr 3 Meter Länge, können sich auf diese Weise um 15 bis 20 Millimeter verlängern, wenn sie mit einem Gewicht von 30 bis 40 Kilogrammen belastet sind. — Wenn ein Körper, der longitudinal vibrirt, mit einem Gewicht belastet erhalten wird, welches die Molecüle desselben weiter zu entfernen strebt, als sie es durch die Vibrationen werden, so bekommt der Körper leicht eine permanente Verlängerung.

Digitized by Google

Dieser Umstand ist bei mehreren Gelegenheiten nicht ohne practische Wichtigkeit, z.B. für Hängebrücken, bei denen die Eisenstäbe stark belastet und beständig longitudinalen Vibrationen ausgesetzt sind.

Wenn ein Stab longitudinal vibrirt, so sind die Abstände zwischen seinen Knoten fast gleich gross, mit Ausnahme des letzten, der immer ein wenig kürzer ist, als die übrigen. Man sollte demnach vermuthen, dass, wenn eine transversale Schwingung durch die Longitudinalen Vibrationen verursacht wird, die vibrirenden Theile dann auch gleich lang sein müssten; dies trifft jedoch selten zu, im Gegentheil sind die Unterschiede sehr bedeutend, besonders bei gespannten Saiten. Diese rühren von Ungleichheiten der innern Structur der Körper her, die überall nicht vollkommen gleich ist. Diese Ungleichheiten bewirken auch, dass sich Metalldrähte, wenn sie durch angehängte Gewichte ausgedehnt werden, nicht überall gleichförmig verlängern, was Savart durch eine grosse Menge von Versuchen ausgemittelt hat. Dass die Längen der vibrirenden Theile bei gewöhnlichen transversalen Vibrationen nichts desto weniger gleich sind, erklärt sich daraus, dass diese Art von Schwingung stets von einfachen Schwingungen theils auf der einen theils auf der andern Seite der Gleichgewichtslage ausgemacht wird, während dagegen die transversalen Vibrationen, die von den longitudinalen verursacht werden, nur nach einer Seite hin erfolgen und von einer mit den Seiten der Stäbe parallelen Molecular-Bewegung begleitet werden, die abwechselnde Nodallinien, deren Regelmässigkeit durch die kleinsten Zufälligkeiten gestört werden kann, bewirkt.

Digitized by Google

Wenn Stäbe oder Streifen mit parallelen Seitenflächen und von homogener Masse longitudinal vibriren, und mit Sand bestreut werden, so wird ihre Bewegung stets parallel mit ihren Kanten. Diese Regelmässigkeit ist besonders in der Bewegung des Sandes auf den Metallstäben, die durch Ziehscheiben gezogen und hierauf geglüht worden sind, bemerkbar. Inzwischen trifft man Stäbe, auf denen die Bewegung des Sandes schief ist; aber diese braucht man nur genau zu richten, und hierauf zu glühen, um den Sand sich parallel mit den Kanten bewegen zu lassen. Hieraus kann man folgern, dass dieser Parallelismus bei homogenen Körpern eine in ihrer Natur selbst begründete Bedingung der Bewegung ist, und dass man ihn nicht bei Körpern erwarten kann, deren Widerstand gegen Biegung, Ausdehnung und Zusammendrückung nicht in allen Richtungen gleich ist. — Wenn, auf einer andern Seite, ein gleichartiger Stab, dessen Nodallinien rechtwinklig gegen die Kanten des Stabes sind, nur wenig gebogen und hierauf mehr oder weniger vollkommen ausgestreckt wird, so reicht dies hin, die Regelmässigkeit der Nodallinien zu zerstören. Dasselbe findet auch statt, wenn man den Stab in der Mitte nur mit den Fingern drückt, insbesondere, wenn er sich dann zugleich ein wenig biegt. — Zuweilen trifft man Glas- und Metallstäbe, die weder einen reinen noch starken Ton geben, und bei denen die Lage und Richtung der Nodallinien mit der Stärke der Vibrationen verändert wird. Dies gibt immer entweder eine Unregelmässigkeit in der Form, oder eine ungleichartige Structur, oder auch eine Unterbre-

Digitized by Google

chung ihres innern Zusammenhangs zu erkennen. Mit Vortheil kann man sich dieses Umstandes als eines Mittels bedienen, um solche Metallstäbe zu prüfen, die zu Maschinen oder zu Gebäuden angewandt werden sollen, anstatt der gewöhnlichen Proben, wodurch die Stäbe oft eine Beschädigung erleiden, welche sie vorher nicht hatten.

Auch die Temperatur hat auf die Lage der Nodallinien einen bestimmten Einfluss. Nach Savarts Erfahrung kann diese Lage selbst durch einen sehr geringen Temperaturwechsel verändert werden.

Savart hat auch gefunden, dass die Zeit in der Lage der Molecüle der Körper Veränderungen bewirkt, wodurch ebenfalls die Nodallinien modificirt werden. Er hat oft gesehen, dass Stäbe, auf denen er die Nodallinien bezeichnet hatte, die sie zu einer gewissen Zeit gaben, nach einigen Wochen, Monaten oder Jahren ganz andere Nodallinien bekamen.

Höchst bewundernswerth ist die grosse Kraft, welche von den longitudinalen Vibrationen entwickelt wird, wenn man sie mit der Leichtigkeit, mit der sie hervorgebracht werden, vergleicht. Man braucht nur ein Glasrohr von 2 oder 3 Meter Länge und einigen Millimetern Durchmesser mit nassen Fingern gelinde zu überfahren, um darin eine so starke longitudinale Bewegung hervorzubringen, dass sie eine in das Glasrohr eingelegte Bleikugel mit Heftigkeit mit sich zieht, selbst gegen die Wirkung der Schwere, indem man dem Rohr eine Neigung von mehreren Graden gegen den Horizont gibt. Ertheilt man einem in Quecksilber tauchenden Stabe eine, selbst sehr schwache,

Digitized by Google

Erschütterung, so wird das mit dem Ende des Stabes in Berührung kommende Quecksilber auf mehr als 2 Meter Abstand von dem Stabe in Tropfen weggeworfen. Eine Pendelkugel, die man mit dem Ende des Stabes in demselben Augenblick, wo die Verlängerung beginnt, berühren lässt, wird mit grosser Gewalt fortgestossen. Aber ein noch merkwürdigerer Versuch ist der folgende: Man befestigt ein kleines Glasrohr an einem Balken, und streicht es hierauf mit nassen Fingern. Die hierdurch in dem Rohr entstehenden Vibrationen setzen den ganzen Balken in Erschütterung und bringen darin Vibrationen von so grossem Umfang hervor, dass mehrere Hände voll Sand auf den Balken geworfen, sogleich in die Nodallinien desselben übergehen, die auf diese Weise sehr genau gezeichnet werden. — Um die Kraft zu berechnen, welche nöthig ist, um einem Körper mechanisch dieselbe Verlängerung zu ertheilen, welche die longitudinalen Vibrationen bewirken, hat Savart zuvörderst diese Verlängerung bei Stäben von verschiedenen Substanzen durch Messung ausgemittelt. Die dadurch erhaltenen allgemeinen Resultate, sind: dass die Verlängerungen der Länge der Stäbe proportional sind; dass sie um so grösser sind, je geringer die Fortpflanzungs-Schnelligkeit des Schalls ist; und endlich, dass die Verlängerung dieselbe ist, wie gross die Durchschnittsfläche der Stäbe auch sein mag. Beim ersten Blick scheint dies letztere Gesetz unerklärlich, da man weiss, dass, wenn Stäbe mit einer gewöhnlichen Kraft gestreckt werden, z. B. durch Gewichte, sich ihre Verlängerungen umgekehrt verhalten, wie die Durchschnittsfläche. Aber

es ist leicht einzusehen, dass die Kraft in dem letzteren Fall einen bestimmten Werth hat, welchen sie dagegen nicht hat, wenn die Verlängerung durch Vibrationen geschieht. Denn, reibt man einen Stab mit einem Tuchlappen, der befeuchtet oder mit Harzpulver bestreut ist, so werden die Molecüle, welche in der Oberfläche des Stabes liegen, zuerst in die Richtung der Bewegung gezogen, und hierauf streben sie in ihre frühere Lage wieder zurückzugehen, nachdem sie eine gewisse Anzahl von Oscillationen gemacht haben. Aber sie können auf diese Weise nicht um ihre Gleichgewichtslage oscilliren, ohne dass die nahe liegenden Molecüle an dieser Erschütterung theilnehmen. Die Bewegung muss sich also bis auf die Achse des Stabes mit einer Verminderung in der Grösse der Oscillationen fortpflanzen, wenn das Reiben nur sehr kurze Zeit gedauert hat; ist es dagegen hinreichend lange fortgesetzt, so machen am Ende die Molecüle der Achse eben so grosse Oscillationen, wie die der Oberfläche. — Savart hat ferner die Gesetze für das Strecken von Stäben mit angehängten Gewichten untersucht und gefunden, dass die Verlängerung eines Stabes sich wie das streckende Gewicht verhält. Berechnet man, nach den von Savart erhaltenen Resultaten, das Gewicht, welches zu einer gleich grossen Verlängerung eines Stabes, wie die Vibrationen allein darin hervorbringen, erfordert wird, so findet man z. B., dass für einen cylindrischen Stab von Glas von 0,968 Meter Länge und 29,10 Millimeter Durchmesser, das erforderliche Gewicht nicht weniger als 900 Kilogrammen, und für einen cylindrischen Stab von Messing von

Digitized by Google

1,407 Meter Länge und 34,95 Millimeter Durchmesser, ungefähr 1700 Kilogrammen beträgt. Der Glasstab verlängert sich dann um 0,210 und der Messingstab um 0,260 Millimeter. — Man erkennt hieraus, dass eine geringe Verrückung des Gleichgewichts in den Molecülen der Körper zu einer bedeutenden Kraftentwickelung Veranlassung geben kann. Ein Kanonenschuss kann auf 50 bis 60 Meilen Weges gehört werden, was beweist, dass eine vibrirende Erschütterung, deren Stärke nichts Ausserordentliches hat, sich durch Massen von ungewöhnlicher Ausdehnung fortpflanzen kann. Inzwischen muss bemerkt werden, dass ein einfacher Stoss oder eine einzige Erschütterung diesen Effect nicht wird hervorbringen können, und dass also der Schall der Kanonen nicht das Resultat eines einfachen Stosses ist. Denn ein etwas geübtes Ohr kann an dem kurzen Schall, den eine Explosion verursacht, das Hohe und Niedrige des Tons leicht beurtheilen, weshalb auch diese Arten vom Schall aus wenigstens 4 einfachen und gleichlangen Oscillationen zusammengesetzt sind, weil unter dieser Anzahl keine Töne verglichen werden können. Ein angezündetes Gemisch von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, in dem Verhältniss, worin sie Wasser bilden, veranlasst eine äusserst heftige und kurze Explosion. Bläst man jedoch mit diesem Gasgemisch zwei Seifenblasen auf, von denen die eine einen doppelt so grossen Durchmesser, wie die andere, hat, und zündet sie hierauf an, so hört man deutlich, dass die eine Explosion die Octave der andern ist, weil die Anzahl der Vibrationen gleichförmiger Gasmassen sich wie die linearen Durchmesser dieser Massen

Digitized by Google

verhält. Es ist hieraus klar, dass die Explosionen periodisch regelmässige Erschütterungen bewirken; deren Anzahl nicht geringer wie 4 ist, aber wohl viel grösser sein kann. Eine solche Folge von gleichzeitigen Erschütterungen ist auch die Ursache, weshalb der Schall einer Kanone in so grosser Entfernung gehört werden kann. — Ein anderer und weit bekannterer Beweis für die grosse Kraft, die von den longitudinalen Vibrationen entwickelt wird, ist, dass Körper dadurch zerspringen können und oft an mehreren Stellen, wenn die Grösse der Oscillationen eine gewisse Grenze übersteigt. Röhren und Stäbe von Glas von 2 oder 3 Meter Länge, oder auch kürzer, dann aber von etwas grösserem Durchmesser, zerspringen auf diese Weise mit grosser Leichtigkeit. Savart glaubt gefunden zu haben, dass Stäbe oder Röhren von Glas beim Zerspringen stets den niedrigeren Octav-Ton hervorbringen, welcher vorhin in dieser Abhandlung angeführt worden ist, und Saint-Ange, welcher zuerst im Jahre 1820 dieses Phänomen beobachtete, hat dieselbe Bemerkung gemacht. Hieraus würde dann folgen, dass das Zerspringen des Glases durch die bedeutende Grösse der Transversal-Biegungen, die von den longitudinalen Contractionen entstehen, bewirkt werde.

Seebeck*) hat eine Art von Tönen untersucht, die von Chladni den Namen *Klirrtöne* erhalten haben, und welche entstehen, wenn eine eingespannte und tönend gemachte Saite während der Schwingungen auf einen harten Körper stösst,

*) Poggend. Ann. XL, 539.

Digitized by Google

z. B. auf einen untergestellten Steg, welcher von ihr in ruhendem Zustande nicht berührt werden kann. Zuerst hat er dabei die Frage behandelt, ob die den Ton gebende Schwingung in der Bewegung von einer Saite zwischen beiden Extremen der Schwingung, oder aus zwei solchen, bestehend zu betrachten sei. Verschiedene Verfasser haben jene bald für eine, bald für zwei Schwingungen gehalten. Durch vergleichende Versuche mit Saiten und theils mit Pfeifen, theils mit rotirenden Scheiben, versehen mit Löchern gegen welche ein Luftstrom geleitet wurde, glückte es ihm darzulegen, dass so wohl bei longitudinalen Luftschwingungen, als auch bei transversalen Saitenschwingungen, eine *Hin- und Herschwingung* (d. h. Bewegung zwischen beiden Extremen) zusammen gleich wirkt einem Luftstoss, wodurch also die erstere Alternative bestätigt wird. Die Versuche über den eigentlichen Klirrton beziehen sich auf eine streitige Erfahrung von Chladni und Nörrenberg. Der erstere gibt an, dass, wenn man unter der Mitte einer eingespannten Saite einen Steg so anbringt, dass dieser kaum die Saite berührt, und diese dann senkrecht gegen den Steg schwingen lässt, man neben der höheren Octave des Grundtons der Saite, einen anderen Ton, den Klirrton höre, welcher eine Quinte tiefer sei, als der tiefste Ton den die Saite geben könne, wovon Chladni eine Erklärung gegeben hat. Nörrenberg gab darauf an, dass der Ton eine Quart höher sei, und verwarf auf diesen Grund Chladni's Theorie. Seebeck hat gezeigt, dass beide Recht haben, und dass das von beiden beobachtete Verhalten unter ungleichen Umständen stattfinde. See-

Digitized by Google

beck glaubt, dass die höhere Quart sowohl nach Chladni als auch nach Nörrenberg erklärt werden könne, verwirft aber, auf den Grund seiner Versuche, ebenfalls Chladni's Theorie für die tiefere Quint, findet daneben jedoch keinen annehmbaren Grund für deren Erklärung. Seebeck fand, dass der Steg auf einen kleinen Abstand von der Saite einen unvollkommenen tieferen Klirrton gibt, dass aber dieser, wenn der Steg allmälig näher gerückt werde, zu den von Chladni bestimmten übergeht und um so höher wird, je näher der Steg der Saite komme. An andern Stellen, als unter der Mitte der Länge der Saite, werden die Klirrtöne sehr unvollkommen. Unter den Namen von Klirrtönen hat Seebeck auch die Töne in Betrachtung gezogen, welche in stark tönenden Stimmgabeln entstehen, die während der Abnahme des Tons sehr gelinde mit dem Stiel gegen einen Tisch gestossen werden. Die Töne, welche dann von einer in $\bar{a}$ gestimmten Gabel hervor gebracht worden, sind das ungestrichene *a* und *d*, das grosse *A*, *F* und *D*, und andere noch tiefere, also solche, bei denen die Anzahl der Schläge 2, 3, 4, 5, 6 Mal geringer ist, als die Anzahl der Doppel-Schwingungen der Gabel selbst.

Menschliche Stimme.

Von Cagnard-Latour*) sind Versuche angestellt worden über die Entstehung des Tons im Larynx, welchen er künstlich nachzubilden suchte mittelst eines Luftstroms von den Lippen zwischen zwei Fingern, indem dies die obere Oeffnung der tönenden Cavität in der Luftröhre vorstellen sollte.

*) L'Institut. № 212, p. 179. № 218, p. 255.

Digitized by Google

Hiermit konnte er, nach einiger Uebung, Töne von zwei Octaven hervorbringen. Aber aufklärende neue Resultate für dieses künstliche und in Betreff seiner theoretischen Einzelheiten sehr verwickelte Tonorgan, haben diese Versuche nicht geliefert. Durch Versuche an einer Person, die durch eine nothwendig gewordene chirurgische Operation eine Oeffnung in der Trachea bekommen hatte, mittelte er aus, dass die Luft in der Luftröhre bei der gewöhnlichen Redestimme eine Pression hatte, die einer Wassersäule von 13 Centimeter Höhe entsprach, bei einer stärkeren Anstrengung der Stimme wurde die Pression stärker, und beim Reden mit sehr leiser Stimme, fiel sie bis auf 3 Centimeter*).

Neue Art, die Bewegung tönender Körper sichtbar zu machen.

Strehlke**) hat eine neue Art, die Bewegung tönender Körper sichtbar zu machen, angegeben, bei der auch solche Bewegungen bemerkt werden, die mit der Oberfläche des tönenden Körpers parallel sind. Er siebt auf die Oberfläche von Wasser eine äusserst dünne Lage von Lycopodium, so dünn, dass die Körner nicht in völlige Berührung kommen. Dann nimmt er mit einem Glasrohr einen Tropfen davon, welcher auf seiner Oberfläche einen Theil des Ueberzugs mitführt, und lässt ihn auf die Oberfläche eines tönenden Körpers, z. B. auf eine Scheibe fallen. Das Lycopodium zeigt dann eine einzige kreisförmige Bewegung an, wenn der Ton mässig stark ist, von einem sehr starken Ton theilt sie sich aber in mehrere. Gelangen zwei solcher Tropfen auf beide Seiten eines Ruhepunkts,

*) L'Institut. № 222, p. 394.

**) Poggend. Ann. XL, 146.

Digitized by Google

so geschicht ihre Kreisbewegung in entgegengesetzter Richtung. Wird der Tropfen auf eine Klaviersaite gebracht, so dass er anhaftet, so bekommt er beim Anschlag der Saite einen Auswuchs, und rotirt darauf während dem Tönen der Saite in solcher Richtung, dass die Saite seine Rotations-Achse ist.

Licht. Theorie für Farben in dünnen Blättern.

Die Theorie der Entstehung von Farben in dünnen Blättern, die bereits von Young und Fresnel von der Undulations-Theorie aus behandelt worden, ist ausführlicher von Airy*) entwickelt worden. Die Probleme, welche er zu ermitteln gesucht hat, sind folgende:

1) Wenn Lichtwellen auf zwei Glasscheiben fallen, die durch einen sehr kleinen Zwischenraum von einander entfernt sind, so wird ein Theil davon von der unteren Fläche der oberen Glasscheibe, und ein anderer Theil von der obern Fläche der unteren Glasscheibe zurückgeworfen. Beide interferiren. Die Intensität beider zusammen zu finden.

2) Die Intensität des, unter den vorhergehenden Umständen von der unteren Glasscheibe gebrochenen Lichts zu finden.

3) Zwei rechtwinklige oder beinahe rechtwinklige Glasprismen werden mit der Hypotenuse so nahe, wie möglich, zusammengebracht, ohne sie zu berühren. Das Licht fällt auf eine solche Weise ein, dass der Winkel, unter welchem das Licht auf die Fläche der Hypotenuse fällt, mit dem Winkel der totalen Reflexion beinahe gleich ist.

---

*) Poggend. Ann. XLI, 412. Auszug aus Airy's Mathematical Tracts.

Digitized by Google

Ein Theil des Lichts wird von dem oberen Prisma zurückgeworfen, ein Theil von dem unteren gebrochen. Den Ausdruck für die Intensitäten von beiden zu finden.

Es ist nicht möglich, über die mathematische Lösung dieser Probleme hier Rechenschaft zu geben. Sie ist sehr klar und gibt zugleich die Theorie für gefärbte Ringe.

Leichte Art, gefärbte dünne Häute hervorzubringen.

Als Beispiel der Eigenschaft von dünnen Häuten, das Licht in Farben zu brechen, pflegt man Seifenblasen von einer gewissen Dünne zu blasen, aber diese zerspringen im Augenblick nachher. Vor mehreren Jahren wurde in Schweigger's Journal angegeben, dieselben aus Harz zu blasen, indem man dieses geschmolzen erhalte und mit einer warmen Pfeife ausblase. Diese werden jedoch nur schwierig dünne erhalten, und sie zerspringen auch beim Wechsel der Temperatur. Böttger*) hat dieses dadurch nun verbessert, dass 1 Theil Colophonium mit $\frac{1}{8}$ Th. klaren Leinöls zusammengeschmolzen wird, und von diesem Gemisch, welches bis $+ 96^0$ bis $+ 98^0$ erwärmt ist, werden mit einer warmen Thonpfeife Kugeln geblasen, die man vorsichtig auf einen polirten Tisch legt, wenn sie ihr Farbenspiel bekommen haben. Sie können dann unverändert aufbewahrt werden. In Ermangelung eines polirten Tischs kann man die Unterlage mit Lycopodium bestreuen. Diese Kugeln können auch mit Wasserstoffgas gefüllt werden, wo sie dann in der Luft aufsteigen, oder auch mit Knallgas, und verbrennen dann beim Anzünden mit Knall.

*) Pharm. Centralblatt, 1838, S. 110.

Digitized by Google

Leichte Art Newton's gefärbte Ringe hervorzubringen und die feinen Linien in dem Farbenspectrum zu sehen.

Ritchie*) hat eine äusserst leichte Art, gefärbte Ringe hervorzubringen, beschrieben, die darin besteht, dass man 2 runde Scheiben von dünnem Spiegelglas und 6 bis 8 Zoll im Durchmesser wählt, die eine davon ¼ Zoll breit im Umkreise mit Blattgold belegt, dann die andere auf diese legt, und beide mittelst einer passenden Vorrichtung im Mittelpunkte zusammendrückt. **Ritchie** wendet dazu einen rechtwinkligen Rahmen von Eisen oder Messing an, der mit Schrauben versehen ist, welche die Scheiben im Mittelpunkte bis zur völligen Berührung zusammenpressen. Werden sie dann so gehalten, dass das Licht schief auf die Glasscheiben einfällt, so sieht man die gefärbten Ringe, welche in übereinander liegenden Kreisen, den dunklen Fleck im Mittelpunkte umgeben. Die gewöhnliche Art, sie mit einer gegen eine flache Scheibe gelegte Linse von langer Brennweite, hervorzubringen, hat die Schwierigkeit, dass eine solche Linse theuer und schwer anzuschaffen ist.

Die feinen Linien im Farbenspectrum erhält **Ritchie** auf die Weise, dass man durch ein Prisma von gutem Flintglas mit einem Winkel von 70 bis 80 Grad, gegen eine Spalte sieht, die in einem verschlossenen Fensterladen zwischen zwei dünnen Metallscheiben mit sehr ebenen Kanten gebildet ist, indem man den stumpfen Winkel des Prismas dicht vors Auge hält. Die feinen Linien erscheinen dann sehr deutlich, und wird vor die Spalte eine mit gasförmiger salpetriger Säure gefüllte Flasche gestellt, so dass dadurch das Tages-

*) L. and E. Phil. Mag. X, 183.

licht einfällt, so werden die dunklen Linien nicht allein stärker sondern auch zahlreicher; man kann sie so dicht bekommen, dass das Gesichtsfeld gestreiftem Zeuge gleicht.

Interferenz-Versuch von Talbot.

Talbot*) hat ein neues Interferenz-Phänomen beschrieben und erklärt. Man macht in eine Karte ein cirkelrundes Loch, so gross wie die Pupille im Auge. Die eine Hälfte dieser Oeffnung wird mit einem sehr dünnen Glasblättchen bedeckt, so wie es z. B. beim Glasblasen vor der Lampe durch das stärkere Ausblasen der Kugeln mit Leichtigkeit erhalten wird. Betrachtet man nun durch diese Oeffnung das Farbenspectrum von einem Prisma mit mässiger Dispersion, so sieht man das Farbenspectrum seiner ganzen Länge nach mit solchen schwarzen Strichen bedeckt, wie sie salpetrige Säure und Jodgas hervorbringen. Die Ursache davon ist nach Talbot wahrscheinlich die, dass die Hälfte des Lichts, welche durch das Glasblatt gegangen ist, in seiner Undulation bis zu einem gewissen Grade, der mit A ausgedrückt werden kann, zurückgehalten worden ist. Nennen wir nun L die Wellenlänge eines gewissen gefärbten Strahls, die viel kleiner als A ist. L wächst nun allmälig von dem violetten Licht bis zu dem rothen. Der Quotient $\frac{A}{L}$ müsste dann abwechselnd eine ganze Zahl, ein Bruch, wieder eine ganze Zahl, ein Bruch, und so abwechselnd weiter werden. Wenn er eine ganze Zahl ist, so stimmen die beiden Lichthälften in ihrer Undulations-Phasis überein, liegt er aber mitten zwischen zwei ganzen Zahlen, so finden sich die

*) L. and E. Phil. Mag. X, 364.

Digitized by Google

beiden Lichthälften in entgegengesetzten Phasen, wo dann die der Stelle angehörige Farbe ganz und gar verschwinden und durch eine dunkle Zone ersetzt werden muss.

Beugung des Lichts.

Knochenhauer*) hat einfache Berechnungsformeln für die Bestimmung der Stellen der Maxima und Minima in der Beugung des Lichts geliefert, die sich auf Fresnel's Beobachtungen gründen.

Gesetze für den Durchgang d. Lichts durch nicht krystallisirte Media.

Kelland**) hat die Gesetze für das Durchlassen sowohl des Lichts, wie der Wärme durch nicht krystallisirte Media, mathematisch behandelt.

Polarisation des Lichts u. s. w.

Neumann***) hat Beobachtungen über den Einfluss der natürlichen Flächen der Krystalle auf reflectirtes Licht, und über die Intensität sowohl der gewöhnlichen, wie aussergewöhnlichen Strahlen vorgelegt.

Babinet †) hat die circuläre Doppelbrechung behandelt, und Dove ††) das Phänomen beschrieben, welches sich bei zweiachsigen Krystallen im circulär polarisirten Lichte zeigt.

Müller †††) hat gezeigt, dass die epoptischen Figuren, welche in verschiedenen Arragonit-Krystallen, ohne vorhergegangene Polarisation des Lichts erscheinen, ein wirkliches Polarisations-Phänomen sind, darauf beruhend, dass sich in den Krystallen ein dünnes Blättchen durch He-

---

*) Poggend. Ann. XLI, 103.

**) L. and E. Phil. Mag. X, 336.

***) Poggend. Ann. XLII, 1.

†) Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Academie des Sciences, 1837, I, 900.

††) Poggend. Ann. XL, 482.

†††) Poggend. Ann. XLI, 110.

Digitized by Google

mitropie zwischen zwei doppelt brechenden Prismen, deren Achse eine andere Richtung wie das Blättchen hat, eingewachsen befindet, und es ist ihm geglückt, dasselbe mit zusammengefügten Theilen von Kalkspath nachzumachen.

Neumann *) hat das photometrische Verfahren, die Intensität der gewöhnlichen und aussergewöhnlichen Strahlen, so wie auch die des reflectirten Lichts zu messen, ausführlicher abgehandelt.

Babinet **) hat von der Undulations-Theorie und der Interferenzlehre aus die meteorischen Lichterscheinungen behandelt, als Nebensonnen und den Kreis, worin sie sich befinden, die Höfe um den Mond, einfache und mehrfache Regenbogen.

Mile ***) hat die Richtungslinien für das Sehen abgehandelt.

Von Arbeiten dieser Art Auszüge zu liefern, die für den, welcher sich mit diesem Theil der Physik beschäftigt, nicht ganz unzureichend, für den aber, welcher nur den allgemeinen Fortschritten der Wissenschaft zu folgen beabsichtigt, wenig begreiflich sein würden, ist mir nicht möglich; ich muss mich also begnügen, anzuführen, dass diese Arbeiten gemacht worden sind, und auf sie verweisen.

Licht von erhitzten Kalkcylindern.

Pfaff †) hat über die Hervorbringung des Lichts auf erhitzten Kalkcylindern Untersuchungen angestellt, und einen ganz einfachen und gefahr-

*) Poggend. Ann. XL, 497.
**) Comptes rendus I, 638.
***) Poggend. Ann. XLII, 37 und 235.
†) Poggend. Ann. XL, 517.

losen Apparat beschrieben, um dabei Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, die aus getrennten Behältern zugeleitet werden und sich erst beim Ausströmen vermischen, anzuwenden. Die Gase werden unter einem Winkel von etwa 20° aufwärts ausgeblasen, so dass die am stärksten erhitzte Stelle des Cylinders höher steht, als das Blasrohr von dem sie dann nicht beschattet werden. Pfaff hat mehrere Brennmaterialien mit dem Wasserstoffgase verglichen, nemlich das Gas von Steinkohlen, vom Aether und vom wasserfreien oder fast wasserfreien Alkohol. Die Vergleichung geschah mit Rumford's Photometer, bei dem die Stärke des Schattens das Messungsprincip ist, und wodurch sie zwar nicht absolut genau aber doch in den relativen Maassen ziemlich zuverlässig werden konnte. Es ergab sich als Resultat, dass, wenn die Flamme eines Wachslichtes (wovon 6 auf 1 Pfund gehen) zur Einheit genommen wurde, sich der Totaleffect von der Wasserstoffgasflamme dazu verhielt = 153, von der Aetherflamme = 76, der Alkoholflamme = 69 und der von Steinkohlengas = 19. Pfaff glaubt, dass diese Zahlen mit 4 multiplicirt werden müssten, wenn es sich um die Vergleichung des am stärksten leuchtenden Puncts auf dem Cylinder mit einem Punct der Wachslichtflamme handele. Die Ursache des grossen Unterschieds in dem Lichterregungsvermögen von Wasserstoffgas und Steinkohlengas kann nicht aus einem Unterschied des Volums vom Wasserstoffgas in der Flamme, welches ausserdem durch die zugleich verbrennende Kohle ersetzt werden müsste, erklärt werden, und dürfte also in dem Umstande liegen, dass das Wasserstoffgas in

dem Augenblick seiner Verbindung mit Kohle bereits schon vorher, durch die elektrochemische Neutralisation, einen bedeutenden Theil seines Wärme erregenden Vermögens verloren hat. Pfaff versuchte ausser Cylindern von Kalkerde (die aus Kreide gebildet und dann gebrannt waren), auch Cylinder von Talkerde, feuerfestem Thon und ungebrannter Kreide, die alle in hohem Grade von der Kalkerde übertroffen wurden.

Mangel des Sehvermögens, Farben nicht wohl zu unterscheiden.

Ueber das bei manchen Personen mangelnde Vermögen, die Farben richtig zu unterscheiden und zu beurtheilen, sind von Seebeck *) verschiedene recht interessante Versuche angestellt worden. Die Versuche wurden angestellt mittelst 60 Stück Papierstreifen, die mit verschiedenen Tönen der Hauptfarben gefärbt waren, und die er jede für sich nach den Hauptfarben zusammenlegen liess; dabei hatte er Gelegenheit nicht weniger als 13, mit diesem Fehler in ungleichem Grade behaftete Personen anzuwenden. Er konnte dabei nicht entdecken, dass der Fehler bei ihnen durch ein Vermögen ersetzt werde, etwas zu unterscheiden, was sich vielleicht für gewöhnliche Augen weniger klar zu erkennen gab. Das allgemeine Resultat seiner Untersuchung wird im Folgenden ausgedrückt: Ausser solchen Personen, die in der Bestimmung von Farben Schwierigkeit haben, ohne jedoch verschiedene Farben für einerlei zu halten, gibt es nicht selten andere, welche bestimmt verschiedene Farben mit einander verwechseln. Aber so wohl in der Art wie in dem Grade der Verwechselung finden Verschie-

*) Poggend. Ann. XLII, 177.

Digitized by Google

denheiten statt. In Betreff der Farbenart, die verwechselt wird, können diese Personen in 2 Klassen getheilt werden.

Zu der einen von dieser gehörten 8 von den untersuchten 13 Personen. In dem Grade der Verwechselung waren sie sehr ungleich, aber alle verwechselten dieselben Arten von Farben. Diese waren:

Hell Brandgelb mit rein Gelb.

Tief Brandgelb und Hellgelb — oder Braungrün und Gelbbraun.

Rein Hellgrün, Graubraun und Fleischfarben.

Rosenroth, Grün (mehr ins Blaue als ins Gelbe) und Grau.

Carmoïsin, Dunkelgrün und Haarbraun.

Blaugrün und schmutzig Violett.

Lilla und Blaugrau.

Himmelblau, Blaugrau und Lillagrau.

Diese haben einen sehr unvollkommenen specifischen Eindruck für Farben im Allgemeinen, besonders für Roth und dessen Complementfarbe Grün, welche sie mit Grau verwechseln; darauf für Blau, welches ihnen schwer wird, von Grau zu unterscheiden. Am deutlichsten bemerken sie Gelb, wiewohl auch diese Farbe in ihren Augen weniger, als in einem gewöhnlichen Auge, von dem Eindruck des Farbenlosen abzuweichen scheint.

Die andere Klasse hat mit der vorhergehenden die Aehnlichkeit, dass sie am besten Gelb unterscheidet. Sie unterscheidet Roth etwas besser und Blau etwas schlechter vom Farblosen, als die vorhergehende, aber sie unterscheiden Roth viel unvollkommener von Blau. Sie hat, was bei der ersten Klasse nicht der Fall ist, einen geschwäch-

Digitized by Google

ten Eindruck von den am wenigsten gebrochenen Strahlen in dem Farbenspiel, und darauf beruht hauptsächlich ihr Unterschied von der ersten Klasse, was auch die Farben erklärt, die sie verwechseln; diese sind:

Hell Brandgelb, Grüngelb, Braungelb und reines Gelb.
Starkes Braungelb, Gelbbraun und Grasgrün.
Ziegelroth, Rostbraun und dunkel Olivengrün.
Zinnoberroth und Dunkelbraun.
Dunkel Carminroth und Schwarzgrün.
Fleischroth, Graubraun und Blaugrün.
Mattes Blaugrün und Grau (ins Braune).
Gelbliches Roth und reines Grau.
Rosenroth, Lilla, Himmelblau und Grau (ins Lilla).
Carmoïsin und Violett.
Dunkles Violett und Dunkelblau.

Wärme. Theorie über ihre Natur.

Während die Undulations-Theorie den theoretischen Begriffen von den Phänomenen des Lichts und der Wärme bewunderungswürdige Fortschritte verleiht, bleibt hier und da ein Vertheidiger der Ansicht von ihrer Materialität übrig *). **Barton** hat die letztere Ansicht besonders in Rücksicht auf die Wärme zu unterstützen gesucht. Er nimmt an, dass die Wärme eine Materie sei, deren kleinsten Theile oder Atome sehr klein seien im Vergleich mit den Atomen der wägbaren Körper, und dass die letzteren ebenfalls sehr klein seien im Vergleich mit ihrem Abstande von einander in einem festen Körper. Er nimmt ferner eine Attraction zwischen den Atomen der Wärme und

*) E. and L. Phil. Mag. X, 342.

den wägbaren Atomen an, so wie eine Repulsion zwischen den Atomen der Wärme, welche letztere mit der Entfernung in grösserem Verhältniss abnehme, als die Attraction.

Wenn ein Wärme-Atom sich dem Atom eines festen Körpers nähert, so beruht es auf der Richtung seiner Bewegung, ob es bis zu dem Atom des festen Körpers gelange und dableibe, oder um dasselbe eine Bahn von ellypsoïdischer oder hyperboloïdischer Form beschreibe. Entweder ruht es neben dem Atom oder es beschreibt seine Bahn um dasselbe unaufhörlich, bis es, durch irgend eine äussere Kraft daraus gerückt, entflieht. Bis dahin ist die Wärme in dem Zustande, worin wir sie gebunden nennen. Wenn der feste Körper, um dessen Atome die Atome der Wärme laufen, gestossen oder gerieben wird, so werden die letzteren aus ihrer Bahn gezwungen und entfliehen aus der Attractions-Sphäre des Körpers, dem sie angehörten. Dadurch entsteht Wärme bei der Friction.

Nehmen wir an, dass wägbare Atome länglich seien, das heisst eine Achse länger haben als die übrigen, so müssten die Wärme-Atome vorzüglich um die Mitte der Länge angesammelt werden, und hierdurch wird das sonderbare, von Mitscherlich dargelegte Factum erklärt, dass krystallisirte Körper durch Wärme nicht gleich in allen Richtungen ausgedehnt werden. Ich habe hiermit nur ein Probestück von Barton's Fictionen gegeben, und verfolge sie nicht weiter. — Eine analoge Ansicht, mit Ausnahme der Rotation des Lichts oder der Wärme, ist von Cooper*) aufgestellt worden.

*) L. and E. Phil. Mag. X, 335.

Digitized by Google

Strahlende Wärme.

Im letzten Jahresberichte, S. 14 führte ich das Hauptresultat von Melloni's Arbeiten über die Polarisation der strahlenden Wärme mit der Bemerkung an, dass der Versuch selbst noch nicht mitgetheilt worden sei. Dies ist nun geschehen mit der, diesem ausgezeichneten Naturforscher eigenthümlichen Klarheit in der Darstellungsweise *). Durch die zahlreichen Thatsachen, welche in dieser Abhandlung enthalten sind, ist die Polarisation der strahlenden Wärme bestätigt und die allgemeinen Gesetze dafür entwickelt worden. In Betreff der Interferenz der Wärmestrahlen hat er nichts entdecken können. Melloni schliesst diese wichtige Arbeit mit einer Vergleichung zwischen den Licht- und Wärmestrahlen, die ich mit seinen eigenen Worten anführen will.

„Betrachtet man die ganze Reihe von Thatsachen, die gegenwärtig die Wissenschaft von der strahlenden Wärme ausmachen, so ergibt sich, dass die Wärme fortgepflanzt, zurückgeworfen, gebrochen und polarisirt wird, ganz auf dieselbe Weise, wie das Licht, und wenn dieses nicht immer bemerkt wird, so beruht es entweder darauf, dass die meisten Körper mehr oder weniger atherman sind (d. h. die Wärmestrahlen nicht durchlassen), oder auf der eignen Art, wie die Wärme von ihnen absorbirt wird.

Einige wenige Media, z. B. Luft und Kochsalz, lassen alle Arten von Strahlen des Lichts und der Wärme gleich durch; aber die meisten verhalten sich gegen das strahlende Licht und die strahlende Wärme sehr ungleich, einige lassen

*) Annales de Ch. et de Phys. LXV, 5—68.

Digitized by Google

mehr Lichtstrahlen als Wärmestrahlen durch, andere umgekehrt. Es gibt Körper, die alle Lichtstrahlen absorbiren und gewisse Wärmestrahlen durchlassen, so wie vollkommen durchsichtige Körper, die alle Wärmestrahlen zurückhalten.

Aehnliche Unterschiede zeigen sich in der zerstreuenden Zurückwerfung, welche beide Arten von Strahlen auf der Oberfläche dunkler und athermaner Körper erleiden; denn wir finden vollkommen weisse Körper, welche äusserst ungleiche Proportionen von Wärmestrahlen zurückwerfen oder absorbiren, je nach der ungleichen Beschaffenheit dieser Wärmestrahlen *), während diese Körper alle Arten von Lichtstrahlen in demselben Verhältnisse zurückwerfen, welches man gerade aus der Abwesenheit aller Farbe erkennt.

Andere, von der Absorption herrührende Verschiedenheiten zeigen sich bei der Polarisation der Strahlen beider in Turmalinen. Die beiden Büschel, in welche sich die Lichtstrahlen theilen, verändern sich während ihres progressiven Eindringens in die Turmalinscheiben auf eine solche Weise, dass der gewöhnliche Strahlenbüschel ganz und gar absorbirt wird, und der aussergewöhnliche oder der polarisirte allein heraus kommt, welche Farben auch das auffallende Licht haben mag. Dasselbe findet nicht mit Wärmestrahlen statt, deren beide Büschel in denselben polarisi-

*) Ich muss hier daran erinnern, dass unter Wärmestrahlen von ungleicher Beschaffenheit, die den verschiedenen Stellen im Spectrum prismaticum angehörigen Wärmestrahlen, und also dasselbe, was für Lichtstrahlen unter ungleich gefärbten Strahlen verstanden wird.

Digitized by Google

renden Medium bald eine ganz ungleiche, bald eine vollkommen gleiche Absorption erleiden, wodurch grosse Verschiedenheiten in den Polarisationserscheinungen entstehen, je nach der ungleichen Beschaffenheit der Wärmestrahlen.

Die Polarisation wird für alle Arten von Strahlen gleich, so bald sie mit Reflections- oder Refractions-Kräften, die von dem Absorptions-Vermögen des Mediums ganz unabhängig sind, hervorgebracht wird. Dasselbe geschieht, wenn die Absorption keine Wirkung auf die Reflection ausübt. Die Versuche zeigen, dass die zerstreuende Reflection, bei der die Absorption eine so grosse Rolle spielt, bei den ungleichen Arten von Wärmestrahlen bedeutend variirt; aber die Portion der auffallenden Strahlen, welche von der polirten Oberfläche von Steinsalz und andern durchsichtigen Körpern auf regelmässige Weise zurückgeworfen wird, ist für alle besonderen Arten von Licht- und Wärmestrahlen gleich.

Alle Körper, die der strahlenden Wärme ausgesetzt werden, werden davon erwärmt und behalten noch einige Zeit die erhaltene Wärme, nachdem schon das Strahlen aufgehört hat. Aber es findet nur bei sehr wenigen, den Strahlen des Lichts ausgesetzten Körpern statt, dass sie davon eine Portion zurückhalten und sich im Dunkeln leuchtend zeigen. Das allgemeine Verhalten besteht darin, dass das Licht in demselben Augenblick, in welchem es absorbirt wird, verschwindet.

Endlich findet man, dass die absorbirte Wärme, so zu sagen, ihre Natur verändert hat. Sie bringt dann einen gleichartigen Strom hervor und ihre Fortpflanzungsweise hat einen ganz anderen Cha-

Digitized by Google

racter angenommen, die man der strahlenden Durchlassungsweise entgegengesetzt nennen kann. Die absorbirte Wärme schleicht sich nach allen Richtungen durch den Körper, und pflanzt sich mit derselben Langsamkeit fort, wie die durch Berührung mitgetheilte Wärme. Das strahlende Licht und die strahlende Wärme dagegen sind ein Gemisch von ungleichartigen Strömen, sie gehen nur in geradliniger Richtung, sie durchlaufen jeden Abstand in einer unmessbar kurzen Zeit, und erleiden keine Art von Einwirkung durch die mehr oder weniger heftige Bewegung, worin das Medium, durch welches sie gehen, sich befinden kann *).

Mit wenig Worten: die Gesetze für diese zwei grossen Naturkräfte, und die Modificationen, welchen sie durch die Einwirkung von wägbaren Materien unterliegen, sind dieselben, so lange sich ihre Strahlen frei bewegen können; aber grosse Verschiedenheiten entstehen zwischen ihnen, so bald der strahlende Zustand auf der Oberfläche der Körper oder in deren innerer Masse unterbrochen wird."

Specifische Wärme der Gase.

Suerman **) hat Versuche über die specifische Wärme der Gase angestellt und sich dabei einer,

*) Ganz entgegen dieser unbestreitbaren Angabe und sich verwundernd, dass Melloni nicht darauf gekommen sei, hat Reade (E. and L. Phil. Mag. X, 184), vorgeschlagen, die Wärme-Strahlen von den leuchtenden mittelst eines Blasebalgs wegzublasen, um bei der Anwendung eines Sonnen- oder Knallgas-Microscops die Erhitzung der Objecte zu vermeiden. Aus seinen Versuchen ist es offenbar, dass er sich in der aus dem strahlenden in den absorbirten Zustand übergegangenen Wärme geirrt hat.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 315.

Digitized by Google

vor einiger Zeit von Apjohn angewandten Methode bedient, die specifische Wärme nemlich aus der Temperatur, die das Wasser annimmt, wenn das Gas bei einem gewissen Druck und einer gewissen Temperatur in einem fortgehenden Strom davon abdunstet, zu berechnen. Die Versuche über die Wärmecapacität der Gase haben im Allgemeinen die Schwierigkeit, dass so manche Umstände beitragen, darin Beobachtungsfehler zu veranlassen, die, wie man sie auch zu vermeiden suchen mag, in Betreff ihres Einflusses, wegen der sehr geringen Menge von Materie, womit der Versuch ausgeführt werden soll, dennoch sehr gross werden. Die hier gewählte Methode wenn sie auch in Rücksicht des Bewegungs-Princips richtig ist, hat den unabhelfbaren Fehler, dass die abdunstende Wasserfläche, deren Temperatur das Berechnungsprincip geben soll, durch die Radiation von dem Apparat, worin es eingeschlossen ist, beständig erwärmt wird. Dies ist das Resultat, zu welchem Suerman gekommen ist, ungeachtet seine Versuche im Uebrigen mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt zu sein scheinen. Daher sind alle Zahlen zu hoch ausgefallen, und sie können auch nicht als relativ richtig betrachtet werden, weil die Radiation das Resultat in dem Maasse mehr verändert, in welchem die Temperatur der Verdunstungsfläche niedriger wird. Ich halte es daher für zwecklos, das tabellarische Resultat hier anzuführen.

Thermometer. Verrückung des Nullpunkts.

Ueber den, in mehreren dieser Jahresberichte erwähnten Umstand, dass in zugeblasenen Thermometern der Gefrierpunkt, und mit ihm alle anderen Grade, nach einiger Zeit um einen Bruch

Digitized by Google

von einem Grade oder selbst bis zu einem Grade erhöht gefunden wurde, hat Legrand *) eine aufklärende Untersuchung angestellt, deren Resultate folgende sind:

1. Die Verrückung des Nullpunkts findet gleich statt, wenn Thermometer sich in einer wenig veränderlichen Temperatur befinden, oder wenn sie den Temperatur-Veränderungen der äusseren Luft ausgesetzt werden. In beiden Fällen ist die Verrückung dieselbe, unter übrigens gleicher Beschaffenheit der Thermometer.

2. Die Zeit in welcher die Verrückung ihr Maximum erreicht, variirt nach den verschiedenen Thermometern, aber sie scheint nicht über 4 Monate hinaus zu gehen. Nach dieser Zeit erhält sich das Thermometer mit Sicherheit unverändert.

3. Die Grösse der Verrückung ist veränderlich, aber der Unterschied beruht weniger auf der Form des Reservoirs, als auf der Art des Glases und seiner Dicke, vielleicht auch auf der Wiedererhitzung, die das Glas während dem Auskochen des Quecksilbers erfährt.

4. Bei Thermometern von *gewöhnlichem Glas* beträgt die Verrückung 0,3 bis 0,5 von einem Grade, aber bei denen von dem leichter schmelzbaren Glas, welches in Frankreich Krystallglas genannt wird, findet eine Verrückung so selten statt, dass sie, wenn sie geschieht, als zu den weniger gewöhnlichen Ausnahmen gehörig betrachtet werden kann.

5. Die Verrückung erfolgt nicht gleichförmig. Am stärksten ist sie gleich nach dem Zublasen

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, p. 368.

Digitized by Google

des Thermometers; inzwischen schreitet sie so langsam fort, dass von einem Tage bis zu dem andern davon nichts entdeckt werden kann.

6. Ein Thermometer, an dem die Verrückung beendigt ist, bekommt durch Erhitzen bis zum Siedepunkte des Quecksilbers den Nullpunkt an derselben Stelle wieder, wo er sich unmittelbar nach dem Zublasen befand, aber darauf erleidet er allmälig eine neue Verrückung.

7. Wenn das Thermometer nach dem Erhitzen bis zum Kochen des Quecksilbers nicht schnell in der Luft abgekühlt, sondern in ein Bad von kochendem Oel gesetzt und damit langsam abkühlen gelassen wird, so verrückt sich der Nullpunkt viel höher, und um so höher, je höher die Temperatur war und je langsamer die Abkühlung geschah. Wird aber dieses mit derselben Hitze und gleicher Abkühlungszeit mehrere Male wiederholt, so geht der Nullpunkt durch diese Wiederholungen nicht höher. Auch Thermometer von Krystallglas erleiden eine gleichartige, aber dem Grade nach geringere Verrückung. Bei gewöhnlichem Glase kann dieser bis zu 1°,4 gehen, bei Krystallglas bis zu 1°,1, also bis etwa zu 1°,1 mehr, als die gewöhnliche Verrückung. Aus diesem Grunde kann man sich auf Bestimmungen höherer Temperaturen mit Quecksilber-Thermometern nicht wohl verlassen, wenn nicht, durch hinterher angestellte Vergleichungen mit den Angaben des Thermometers bei niedrigeren Wärmegraden, eine Correction gemacht wird.

8. Ein auf diese Weise behandeltes Thermometer verändert sich in der Luft nicht mehr; aber durch Erhitzung bis zum Siedepunkte des Queck-

Digitized by Google

silbers geht es fast bis zu seinem ersten Nullpunkte zurück, (vollkommen geschieht dies niemals) und nach einiger Zeit wird der Nullpunkt verrückt, aber nicht bis zu demselben Grade wie zuvor. Wenn es dagegen dann einer neuen Erhitzung und langsamen Abkühlung unterworfen wird, so bekommt es denselben Verrückungsgrad, wie das erste Mal, wieder.

9. Wenn bei diesen Versuchen die Temperatur noch lange nicht bis zu $+300^0$ geht, so ist die Verrückung des Nullpunkts auch um so geringer.

10. Diese Verrückungen finden in nicht zugeblasenen, ganz offenen Thermometern eben so wohl statt, obgleich sie darin vielleicht nicht völlig so gross werden. Sie beruhen also nicht auf einem Atmosphären-Druck. Die Ursache des Phänomens liegt daher ganz und gar in der Natur des Glases, welches auch nach seiner Verschiedenheit darin Veränderungen bewirkt.

Despretz*) hat, dem Anschein nach, noch genauere Beobachtungen über die Verrückung des Nullpunkts gemacht. Aus seinen Versuchen hat er geschlossen, dass 4 Monate für die Beendigung der Verrückung eine zu kurze Zeit seien. Bei zwei Thermometern, an denen $1/_{100}$ von 1 Grade mit einiger Sicherheit bestimmt werden konnte, fand er den Nullpunkt nicht nur in fortfahrender Erhöhung, sondern er fand auch, dass er von Zeit zu Zeit, durch Veränderungen in der Temperatur der Atmosphäre, während dem Sommer erniedrigt und während dem Winter erhöht wurde, so dass die Veränderung in dem Glase, worauf dies be-

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 315.

Digitized by Google

ruht, beständigen Oscillationen unterworfen ist, je nachdem das Thermometer höheren oder niedrigeren Temperaturen ausgesetzt wird, und es daher nöthig wird, den Nullpunkt des Thermometers jedes Mal zu bestimmen, so oft man eine völlig richtige Bestimmung der Grade machen will. So fand er, dass, wenn man zuerst den Nullpunkt nimmt, dann den Siedepunkt und hierauf aufs Neue den Nullpunkt, der letztere verrückt ist, so dass die Veränderungen, welche Legrand bei grossen Temperatur-Verschiedenheiten beobachtet hat, auch bei geringeren proportional eintreffen, wenn man für deren Beobachtung hinreichend empfindliche Thermometer hat.

Den Nullpunkt bestimmt Despretz durch Einsenkung des ganzen Thermometers in ein hölzernes Gefäss mit grobem, im Schmelzen erhaltenen Eispulver, von dem das Wasser abfliessen und abtropfen kann, indem er die stationäre Temperatur, welche dabei 30 bis 40 Minuten lang sich unverändert erhält, zum Nullpunkt bestimmt. Er macht auf die Eigenschaften mehrerer festen Körper aufmerksam, nach den durch die Temperatur bewirkten Volumveränderungen bei einer bestimmten Temperatur nicht absolut wieder dasselbe Volum, wie vorher, einzunehmen, wie dieses insbesondere für das Eisen constatirt ist.

Pouillet*) hat die von ihm erfundene Vorrichtung zur Messung der Wärme (Jahresb. 1838, S. 18) auch zur Messung von sehr niedrigen Temperaturen angewandt, z. B. zu der, die durch

---

*) L'institut, № 200.

Verdunstung der festen Kohlensäure entsteht. Diese Temperatur fand er

mittelst eines Luftthermometers mit einem Behälter von Glas . . . — 78°,89,
mittelst eines Luftthermometers mit einem Behälter von Platin . . — 78°,87,
durch Berechnung aus der Abweichung der Magnetnadel von einem thermomagnetischen Paar . . . — 78°,75.
Als Gefrierpunkt des Quecksilbers wurde gefunden . . . . — 40°,5.

Die Luftthermometer waren so eingerichtet, dass sie für niedrige Temperaturen Quecksilber einsogen. Die eine Junctur des thermomagnetischen Paars stand in einem breiähnlichen Gemisch von Aether und fester Kohlensäure, und die andere in schmelzendem Eis. Die Uebereinstimmung in der Angabe des Luftthermometers und des thermomagnetischen Paars scheint die Anwendbarkeit des letzteren zu Temperatur-Messungen zu versprechen.

Gefrierpunkt von Salzlösungen.

Despretz *) hat den Gefrierpunkt von Salzlösungen, die beständig in gelinder Bewegung erhalten werden, untersucht und gefunden, dass er bei verschiedenen Versuchen in der Art sehr variiren kann, dass die Flüssigkeit bei einem Versuche eine, ein paar Grad niedrigere Temperatur bekommt, bevor sie erstarrt, als bei einem anderen; wenn man aber die Temperatur beobachtet, bei der das Gefrieren anfängt, so erhält man jedes Mal gewöhnlich dasselbe Resultat. Die ungleiche Löslichkeit der Salze, das Atomgewicht

*) Poggend. Ann. XLI, 492.

Digitized by Google

oder die Verwandtschaft zu Wasser scheinen dabei auf die Erhöhung oder Erniedrigung des Gefrierpunktes keinen Einfluss zu haben, wie man aus der folgenden Vergleichung zwischen Flüssigkeiten, die in 1000 Theilen 9,13 Theile der folgenden Salze enthielten, leicht erkennt. Das Gefrieren der Lösung von kohlensaurem Kali fing an bei — 0,°19, von kohlensaurem Natron bei — 0°,24, von Kochsalz bei — 0°,36, von Chlorkalium bei — 0°,22; wenn die Menge der Salze vervierfacht wurde, so war der Gefrierpunkt — 0°,79, — 0°,95, — 1°,41 und — 1°,63. Mit 148 Theilen Salz auf 1000 Theile Wasser, fror kohlensaures Kali bei — 4°,86, Kochsalz bei — 9°,20 und Chlorkalium bei — 8°,91. Kohlensaures Natron setzte Krystalle von Salz ab, und konnte deswegen nicht mit in die Vergleichung aufgenommen werden.

Elektricität Verschiedenheit nach der verschiedenen Richtung der Ströme.

De la Rive *) hat eine besonders interessante Verschiedenheit in dem elektrischen Strom, nach der Richtung der positiven Elektricität in einem Leiter, der von einem schwachen hydroëlektrischen Strom durchfahren wird, bemerkt. Die Erfahrung hat gezeigt, dass das Leitungsvermögen der Metalle abnimmt, wenn die Temperatur in dem Metall zunimmt, was auch bei geschmolzenen Metallen, z. B. beim Quecksilber, stattfindet, während es sich bei verschiedenen zusammengesetzten Körpern umgekehrt verhält, indem diese in fester Gestalt Nichtleiter sind, aber durch Schmelzen Leiter werden, so wie auch bei Flüssigkeiten, die um so besser leiten, je wärmer sie sind. De la Rive wollte untersuchen, welche

---

*) Poggend. Ann. XLII, 99.

Digitized by Google

Wirkung eine verschiedene Temperatur der metallischen Leiter bei dem Durchgang des elektrischen Stroms durch eine zwischen ihnen befindliche Flüssigkeit ausübe. Er leitete darauf zwei Platinscheiben in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure und bog die Scheiben so, dass sie ausserhalb der Flüssigkeit, eine jede mit einer Spirituslampe, bis zum Glühen erhitzt werden konnten. Wenn ein Strom von einer 4 paarigen hydroëlektrischen Säule, unter Anwendung eines elektromagnetischen Multiplicators, hindurch geleitet wurde, so wich die Magnetnadel des letzteren 12° ab, wenn die Drähte kalt waren, aber 30°, wenn sie bis zum Glühen erhitzt wurden. Nun wurde die Lampe unter der Metallscheibe, welche die positive Elektricität leitete, ausgelöscht, aber die Abweichung der Magnetnadel blieb 30°, selbst nachdem diese Scheibe ganz erkaltet war. Wenn die Lampe von der negativen Scheibe weggenommen wurde, so ging sie wieder allmälig bis auf 12°. Wurde die positive Scheibe dann bis zum Glühen erhitzt, so blieb die Abweichung 12°, und stieg, wenn die negative Scheibe erhitzt wurde, wieder auf 30°. Mit anderen Metallen und anderen Flüssigkeiten wurden dieselben Resultate erhalten. Bei Strömen von stärkerer Intensität war der Unterschied weniger stark bemerkbar. Der Versuch zeigt jedenfalls, dass bei dem Gang der positiven Elektricität von einem Metall zu einer Flüssigkeit, durch die Temperatur des Metalls kein Unterschied entsteht, dass aber bei dem Uebergang von einer Flüssigkeit zu dem Metall, dieser durch eine höhere Temperatur des Metalls bedeutend erleichtert wird. Für die negative Elektri-

Digitized by Google

cität ist das Verhalten natürlicher Weise umgekehrt. Die Verschiedenheiten von dieser Beschaffenheit nach der verschiedenen Richtung des Stroms verdienen die grösste Aufmerksamkeit.

Elektrischer Strom in Flüssigkeiten.

Ueber die Fortpflanzung des elektrischen Stroms durch Liquida ist von Matteucci*) eine Reihe von Versuchen angestellt worden. Die hierin untersuchten Umstände sind folgende:

1. *Der Einfluss der Natur des flüssigen Körpers.* Er fand, dass geschmolzene Salze dasselbe Leitungsvermögen besitzen, wie deren bei 25° gesättigte Auflösung in Wasser, und dass in einem Gemisch von mehreren Salzen das Gemisch das Leitungsvermögen des am stärksten leitenden Salzes hat.

2. *In Beziehung auf das Volumen der Flüssigkeit* fand er, was auch schon vorher allgemein bekannt war, dass der Strom um so leichter geht, je kürzer der Weg ist, welchen die Elektricität in der Flüssigkeit zu durchlaufen hat, aber dass auf dieselbe Länge eine Vermehrung des Umfangs den Durchgang bis zu einem gewissen Maximum erleichtert, worüber hinaus der Umfang keinen Einfluss ausübt. Die Höhe des Liquidums über dem Durchgang des Stroms hat dabei einen grossen Einfluss, so dass, je höher sie ist, der Umfang um so mehr im Allgemeinen erweitert werden kann, bevor das Maximum erreicht wird, und durch Verdoppelung der Höhe kann man eine Abweichung der Magnetnadel bekommen, die der entspricht, welche durch eine halb so hohe Säule der Flüs-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 225.

Digitized by Google

sigkeit von einer Säule mit der doppelten Anzahl von Paaren bewirkt werden würde.

3. *In Rücksicht auf die Grösse der Oberfläche des Leiters in der Flüssigkeit*, so wird die Intensität mit dieser vermehrt, wie dieses auch schon lange bekannt gewesen ist.

4. *Die Einwirkung der Wärme* fand er von der Art, dass die Temperatur bis zu einem gewissen Maximum das Leitungsvermögen der Flüssigkeit vermehrt, über dieses Maximum hinaus aber keine Vermehrung mehr bewirkt. Je schlechter eine Flüssigkeit leitet, desto höher geht die zur Erreichung des Maximums nöthige Temperatur, und je besser sie leitet, desto mehr wird das Leitungsvermögen durch eine geringe Erhöhung der Temperatur vermehrt.

5. *Die Wirkung einer leitenden Unterbrechung in einer leitenden Flüssigkeit.* Die hindernde Wirkung, welche metallische Unterbrechungen (Diaphragmata) in der leitenden Flüssigkeit bewirken, hat er ganz so gefunden, wie sie De la Rive vor ihm angegeben hat, und wie sie in einigen der vorhergehenden Jahresberichten angeführt worden ist. Matteucci hat daneben versucht, den Strom durch eine weniger leitende Flüssigkeit, die durch eine Schicht einer anderen, mehr leitenden unterbrochen war, zu leiten, und hat gefunden, dass das Verhalten auch da stattfindet, aber in einem viel höheren Grade, und dass dabei die Länge der Schicht von der besser leitenden Flüssigkeit keine sichtbare Wirkung ausübt. — Eine besser leitende Flüssigkeit, in der Mitte durch eine schlechter leitende unterbrochen, leitet wie die zuletzt erwähnte.

Digitized by Google

6. *Verschiedenheiten in dem leichteren Durchgang des Stroms nach entgegengesetzten Richtungen.* Wenn die Leiter in der Flüssigkeit ungleiches Volum haben, so geht der Strom leichter, wenn die positive Elektricität von dem schmäleren aus gegen den breiteren oder dickeren geht, als wenn sie in entgegengesetzter Richtung geht. Eben so, wenn der Strom durch eine übergelagerte Schicht einer schlechter leitenden Flüssigkeit über eine geht, die besser leitet, so geht er leichter, wenn die $+E$ von der ersteren aus zu der letzteren geht, als wenn sie in entgegengesetzter Richtung geht, und, wenn die Flüssigkeit nur eine einzige, aber von ungleichem Umfang in beiden Extremitäten ist, so geht der Strom am leichtesten, wenn die positive Elektricität von der schmäleren Extremität aus zu der breiteren geht. Ist die Flüssigkeit durch ein metallisches Diaphragma getheilt, so geht sie um so leichter, je näher dieses der Stelle liegt, wo die $+E$ in die Flüssigkeit geht, so dass, im Allgemeinen gesagt, der Strom immer dann am besten geht, wenn bei Unvollkommenheiten in der Leitung, die positive Elektricität von der weniger leitenden Seite aus zu der besser leitenden geht, als wenn die Richtung umgekehrt ist. Ein Theil dieser Umstände ist auch schon vor Matteucci, besonders von De la Rive, bemerkt worden.

Elektricität im luftleeren Raum.

Im Jahresberichte 1836, S. 16 führte ich Versuche über die Elektricität von Snow Harris an, durch welche derselbe die Erscheinungen der Frictions-Elektricität unter bestimmte Gesetze zu bringen suchte, und durch im luftleeren Raum angestellte Versuche die Meinung widerlegte, dass

die Luft Theil an den Repulsionen habe, die zwischen gleich elektrisirten Körpern stattfinden. Einige von seinen Versuchen sind in Berlin *) wiederholt worden, durch welche sich Harris Resultate bestätigen, z. B. dass ein isolirtes und elektrisches Goldblatt-Elektroscop im luftleeren Raume, gleichwie in der Luft, seine Blätter trennt und sie sehr lange getrennt hält, auch seinen elektrischen Zustand nicht verliert, wenn es nicht irgend einen isolirten Leiter in seiner Nachbarschaft hat, dessen ableitendes Vermögen fordert, dass der Abstand nicht eine gewisse Länge übersteige, die sowohl auf der mehr oder weniger vollständigen Auspumpung der Luft, als auch auf der Tension der freien Elektricität in dem Elektroscop beruht.

Elektrische Erscheinungen unter bestimmte mathematische Maasse gebracht.

Riess **) hat in derselben Absicht, wie Harris, Versuche angestellt, nemlich um mehrere der elektrischen Erscheinungen unter bestimmte mathematische Maasse zu bringen, und ist, wie es scheint, mit mehr Aufmerksamkeit zu Werke gegangen, um nicht durch unvermeidliche Beobachtungsfehler irre geführt zu werden. Aus seiner Arbeit kann ich nur die Resultate, zu denen sie geführt hat, hervorheben:

1. Die Repulsion einer anliegenden Kugel, durch die Innenseite einer geladenen elektrischen Batterie, ist dem Quadrate der Dichtigkeit der angesammelten Elektricität proportional. Dagegen ist die Repulsion einer, in einigem Abstande sich befindenden Kugel proportional dieser Dichtigkeit.

*) Poggend. Ann. XLI, 102.

**) Poggend. Ann. XL, 321.

Digitized by Google

2. Die Repulsion von der inneren Seite der Batterie gegen eine anliegende Kugel, welche zugleich von einer nicht elektrisirten Kugel angezogen wird, ist dem Quadrate der Dichtigkeit der angehäuften Elektricität proportional.

3. Die Schlagweite der Batterie ist der Dichtigkeit der angehäuften Elektricität proportional.

4. Die Temperatur-Erhöhung, welche durch die Ausladung einer Batterie im Schliessungsdrahte hervorgebracht wird, ist proportional dem Product der Quantität in die Dichtigkeit der angehäuften Elektricität.

5. Die Temperatur-Erhöhung verschiedener, gleich langer Drähte desselben Metalls, durch welche dieselbe elektrische Entladung gegangen ist, verhält sich umgekehrt, wie die Biquadrate ihrer Halbmesser, oder die in den Drähten frei gewordenen Wärmemengen sind den Querschnitten derselben umgekehrt proportional.

6. Die Ablenkungen einer Magnetnadel, durch den Draht, der eine Batterie langsam entladet, sind abhängig von der Oberfläche der Batterie, und nehmen mit Zunahme derselben ab. Die Ablenkungen wachsen mit zunehmender Elektricitätsmenge, aber in einem *grösseren* als dem einfachen Verhältnisse.

Elektrischer Funken.

Ueber die Löcher, welche der elektrische Funke bei der Ausladung sowohl durch Karten- als Stanniol-Blätter schlägt, hat Osann *) verschiedene Versuche angestellt. Er fand, dass durch Karten nur ein Loch, durch Stanniol aber 2 und bisweilen 4 Löcher geschlagen werden. Aus den Ab-

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 242.

weichungen in den von ihm angestellten Versuchen wurde er zu dem Resultat geführt, dass jede dieser beiden Elektricitäten ihren eignen Weg geht, so bald kein Hinderniss entgegentritt, dass sie aber durch Widerstand gezwungen werden, den kürzesten Weg zu wählen, welcher dann gemeinschaftlich wird. Er scheint Ampere's Satz anzuwenden, dass zwei in gleicher Richtung gehende Ströme sich einander anziehen, und in entgegen gesetzter Richtung abstossen, auch wenn von negativer und positiver Elektricität die Rede ist, welche sich dann auch einander abstossen sollen, wenn sie in entgegen gesetzter Richtung gehen und dadurch veranlasst werden, dass bei starken Schlägen jede ihr Loch in den Stanniol, bis zu linienweiter Entfernung von einander, schlage. Aber diese Auslegung würde Ampère sehr bestreiten, denn er spricht nur von einer einzigen Elektricität, und meint, dass, wenn 2 Ströme von $+E$ denselben Weg nehmen, sie sich einander anziehen, aber abstossen wenn sie sich begegnen. Es lässt sich mit keiner Ansicht von der Natur des elektrischen Stroms reimen, dass sich $+E$ und $-E$ in entgegen gesetzter Richtung einander abstossen sollten, und welche Erklärung man auch über die Entstehung der doppelten Löcher und ihrer in entgegen gesetzter Richtung ausgebogenen Ränder wählen mag, so kann doch die Repulsion zwischen $+E$ und $-E$ niemals Gehör erlangen und niemals Anlass geben, mit Osann den Satz zu verwerfen, dass sich die entgegen gesetzten Elektricitäten in den elektrischen Funken neutralisiren.

Contact-Elektricität.

Die Frage über die Erregung der hydroëlektrischen Erscheinungen ist fortwährend noch ein

Gegenstand des Streits. In mehreren vorhergehenden Jahresberichten habe ich der Einwürfe erwähnt, welche gegen die Existenz einer Contact-Elektricität gemacht worden, während man die Wirklichkeit der elektrochemischen Theorie annimmt und den elektrischen Strom auf hydroëlektrischem Wege von den dabei in Wirksamkeit gesetzten chemischen Verwandtschaften, herleitet. Ich habe dabei bemerkt, dass, wenn die elektrochemische Theorie einigen Grund habe, sie als eine Nothwendigkeit die Gegenwart von Contact-Elektricität voraussetzt, und dass, wenn die Begriffe richtig gefasst werden, die Entstehung der hydroëlektrischen Erscheinungen aus der chemischen Verwandtschaft oder aus der Contact-Elektricität im Ganzen nichts anderes ist, als ein anderer Ausdruck für eine und dieselbe Sache, und ich wage zu behaupten, dass der, welcher eine elektrochemische Theorie annimmt, und, die Contact-Elektricität verwerfend, die hydroëlektrischen Erscheinungen von chemischer Wirksamkeit ableitet, sich über die elektrochemische Theorie in ihrer Ganzheit keinen consequenten Begriff gemacht habe, die, indem sie die chemischen Verwandtschaften in die gegenseitigen elektrischen Relationen der Körper legt, voraussetzt, dass diese entgegen gesetzten Relationen sich zeigen und in die Art von Wirksamkeit treten, welche von den Umständen gestattet wird, so bald sich die Körper berühren. Es ist zu einer Art Jargon geworden, Volta's Versuche über die Contact-Elektricität, als zu unrichtigen Resultaten führend, zu verwerfen, indem man, nur auf dem Grund von Schlusssätzen und ohne einem einzigen *bündigen*

Versuch, erklärt, dass die von Volta gefundene Elektricitäts-Entwickelung davon herrühre, dass das Zink das Wassergas der umgebenden Luft zersetze. Eine solche Behandlung von wichtigen Punkten in den Grundlehren der Wissenschaft erfolgt immer, wenn man nicht zu erforschen sucht was ist, sondern nur Beweise sucht für eine Meinung, auf die man gefallen ist und die man durchaus zur Wahrheit machen will. Ein allerdings sehr gewöhnliches Verhalten, welches aber, durch Beiseitesetzung der unpartheiischen Prüfung des Forschers, öfterer irre führt, als man vermuthet. In mehreren vorhergehenden Jahresberichten habe ich bei der Beschreibung von Faraday's merkwürdigen Versuchen in der Elektricitätslehre seiner Erfahrung erwähnt, dass eine auf der Oberfläche gut amalgamirte Zinkscheibe in einer verdünnten Schwefelsäure nicht das Wasser zersetzt und kein Wasserstoffgas entwickelt, dass aber in dem Augenblick, wo sie in der Flüssigkeit mit Platin berührt wird, das Zink sich oxydirt und von dem Platin sich Wasserstoffgas entwickelt. Um hier zu beweisen, dass es nicht eine durch die Berührung zwischen Zink und Platin entstandene elektrische Relation sei, welche die unter dem Quecksilberüberzug schlummernde Verwandtschaft des Zinks rege mache, erdichtete Daniell den Umstand, dass das Zink im amalgamirten Zustande wohl noch das saure Wasser zersetze, sich aber, wenn ich es so nennen darf, mit einem Blatt von Wasserstoffgas überziehe, welches dann den Zutritt der Flüssigkeit mechanisch verhindere, dass aber, wenn das Platin hinzukomme, und die Abscheidung des Sauerstoffs

Digitized by Google

und Wasserstoffs durch den elektrischen Strom auf ungleichen Stellen erfolge, das Blatt verschwinde, und das Platin mit Wasserstoffgasblasen umgeben werde. Solche Erklärungen gleichen ungefähr dem Verfahren von denen, welche die Hand vor die Augen halten, um nicht das zu sehen, von dem sie nicht wollen, dass es so sein soll, wie es ist. Zu diesem kleinen Ausfall gegen Einseitigkeit in der wissenschaftlichen Beweisführung bin ich durch einige vortreffliche Versuche geführt worden, welche von Fechner *) zur Darlegung der Wirklichkeit der durch Contact hervorgebrachten Elektricitäts-Entwickelung angestellt worden sind. Der Raum gestattet hier nicht, die verschiedenen Wege zu beschreiben, auf denen er sie constatirt hat; ich kann in dieser Beziehung nur auf die Abhandlung hinweisen, die kein vorurtheilsfreier Forscher ohne die Ueberzeugung durchliest, dass Fechner bewiesen hat, was er zu beweisen beabsichtigte, nemlich die Existenz von contact-elektrischen Erscheinungen, auf die Weise und in der Ordnung zwischen den Körpern, wie sie nach Volta's Versuchen angegeben waren. Mittelst einer, ihm ganz eigenthümlichen Vorrichtung hat Fechner diese Erscheinungen nicht nur zwischen Kupfer und Zink dargelegt, sondern auch zwischen Silber und Kupfer, Gold und Kupfer, Gold und Silber; in welchen Fällen keine Zuflucht zu einer Oxydation auf Kosten der Luft und des Wassergases unter keiner anderen Bedingung genommen werden kann, als wenn man eine solche rein erdich-

*) Poggend. Ann. XLI, 225.

Digitized by Google

ten wollte, um die Meinung, dass Contact-Electricität nicht existire, rechtfertigen zu können. Fechner *) hat ferner auf experimentellem Wege alle die Hauptversuche durchgegangen, mittelst deren A. de la Rive zu beweisen glaubte, dass Contact-Elektricität nicht stattfinde. Fechner hat dabei De la Rive's Versuche abgeändert und nachgewiesen, worin entweder seine Erfahrung oder seine Beurtheilung fehlerhaft gewesen ist. Eine ähnliche Revision der Theorie von den hydroëlektrischen Erscheinungen ist auch von Pfaff unternommen worden, der dabei auch Faraday's Angaben einer Kritik unterworfen hat. Pfaff's Arbeit ist besonders abgedruckt, unter dem Titel: Revision der Lehre vom Galvani-Voltaïsmus. Es kann nicht in dem Plan dieses Berichts liegen, in das Specielle dieser Arbeiten einzugehen, auf welche ich daher den Leser verweisen muss; ich habe nur hinzufügen, dass die Wissenschaft sich Glück zu wünschen hat, Männer zu besitzen, welche mit dieser ruhigen und gründlichen Prüfung nicht einen gewissen Satz zu beweisen oder zu widerlegen suchen, sondern das an den Tag ziehen, was nach unserem Urtheilsvermögen das Rechte zu sein scheint.

Bestimmungen der Wirkungen des hydroëlektrischen Stroms.

Pouillet **) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Wirkungen des hydroëlektrischen Stroms auf genauere mathematische Bestimmungen zurückzuführen, woraus er folgende Resultate ableitet:

1. „Die Intensität des Stroms von einem ein-

*) Poggend. Ann. XLII, 481.

**) Poggend. Ann. XLII, 281.

Digitized by Google

zigen hydroëlektrischen Paar verhält sich umgekehrt, wie die wirkliche Länge des Stroms, und dieser Strom vermag eine constante elektrodynamische Wirkung auszuüben.

2. Wenn eine Ableitung statt findet mittelst noch eines Leiters, der auf 2 Punkten des ersten angewandt wird, so nimmt der ursprüngliche Strom an Intensität zu, und der Hauptstrom, d. h. der Strom in dem Theil des Leiters, welcher ausserhalb der Ableitungspunkte liegt, wird stärker als der ursprüngliche.

3. Die Intensität in dem Strom durch den Ableiter ist dem Abstande zwischen den Ableitungspunkten proportional. Bei gleichem Abstande verhält sich die Intensität dieses Stroms umgekehrt, wie der Durchschnitt und das Leitungsvermögen in den Ableitungspunkten.

Die Summe der Intensität des getheilten Stroms ist gleich der Intensität des Stroms ausser den Ableitungspunkten.

4. Dasselbe, was in 1. angeführt wurde, gilt auch für den Strom von mehreren zusammengelegten Paaren, d. h. für eine elektrische Säule.

5. Wenn ein und derselbe Metalldraht mehrere elektrische Säulen von gleicher oder variirender Intensität auf einmal ausladet, so gehen diese Ströme neben einander, ohne eine besondere Modification zu erleiden, woher es kommt, dass, wenn mehrere elektrische Entwickelungsquellen zu einer Ableitung verbunden werden, sich die Ausflüsse addiren oder neben einander gehen, ohne sich einander zu modificiren. — Dadurch sucht Pouillet darzulegen, dass die Drähte nicht mit Wasserleitungsröhren vergleichbar sind, welche

Digitized by Google

mit einem Strom gefüllt, nicht mehr als diesen aufzunehmen vermögen. Eine solche Vergleichung wäre auch in jeder Hinsicht unzulässig, in so fern man sich nicht einen elastisch ausdehnsamen Canal mit gegebenem Zu- und Abfluss vorstellt, wo dann die Vergleichung anwendbar war.

Relatives Maass für die Quantität von Elektricität in ungleichen Strömen.

Pouillet *) hat versucht, die Intensität des Erdmagnetismus als ein gemeinschaftliches Maass für ungleiche elektrische Ströme anzuwenden, auf die Weise, dass man in einem elektromagnetischen Multiplicator denselben Abweichungsgrad der Magnetnadel vermittelst der Reduction des stärkeren Stroms zu einer geringeren Intensität durch Verlängerung des Leiters hervorbringt, und diese Verlängerung misst.

Als Leiter gebrauchte er einen Platindraht von 0,144 Millimeter Dicke und 200 Millimeter Länge. Eine zwölfpaarige elektrische Säule wurde durch ein Stück von diesem Platindraht entladen, welches von solcher Länge abgemessen wurde, dass die Magnetnadel in dem zugleich als Leiter angewandten Multiplicator 16° abwich. Dazu waren 180 Meter Platindraht erforderlich.

Zur Erregung des elektrischen Stroms wandte er nun ein thermoëlektrisches Paar von Wismuth und Kupfer an, mit einem Temperatur-Unterschied in seinen beiden Juncturen von + 42°,6. Um die Abweichung auf 16° zu bringen, konnte von dem Strom keine grössere Länge, als 21 Meter von einem Kupferdraht von 1 Millimeter Dicke (den Draht in dem Multiplicator mit eingerechnet) durchlaufen werden. Da das Leitungsvermögen in dem

*) Poggend. Ann. XLII, 297.

Kupferdraht in dieser letzteren Kette $6\frac{1}{2}$ Mal grösser ist, als in dem Platindraht, so berechnete er daraus; dass der angewandte hydroëlektrische Strom 113,924 Mal so stark sei, als der Strom eines thermoëlektrischen Paars von Kupfer und Wismuth, mit einem Thermometergrad Unterschied in den Juncturen, durch einen Kupferdraht von 21 Meter Länge und 1 Millimeter Dicke geleitet. Durch Anwendung einer solchen Methode bestimmte er, dass das Leitungsvermögen des Platins 2,546,680 Mal grösser ist, als das Leitungsvermögen einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; das vom Kupfer übertrifft das letztere 16, und das von Palladium mehr als 30 Millionen Mal.

Wenn eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ein
Leitungsvermögen von . . . . = 1,00
hat, so wird dieses nach der Verdünnung mit
ihrem gleichen Volum Wassers = 0,64,
ihrem zweifachen Volum Wassers = 0,44,
ihrem vierfachen Volum Wassers = 0,31.
Eine gesättigte Auflösung von Zinkvitriol = 0,417.
Wasser mit einem $\frac{1}{20,000}$ Salpetersäure = 0,015.
Reines Wasser . . . . = 0,0025.

Durch andere Messungs-Vorrichtungen hat Pouillet zu zeigen gesucht, dass die Menge von Elektricitäten, die zur Zersetzung von 1 Gramm Wasser erfordert wird, 13,787 Mal grösser ist, als der Strom, welcher in einer Minute von einem thermoëlektrischen Paar von Kupfer und Wismuth mit 10 Meter langen und 1 Millimeter dicken Kupferdrähten und 100° Temperatur-Unterschied zwischen den Juncturen, entwickelt wird.

Digitized by Google

Er fand ferner, dass ein Mensch, welcher mit nassen, in Quecksilber getauchten Händen eine Säule ausladet, dieselben Hindernisse bewirkt, wie ein Kupferdraht, der 1 Millimeter dick und 11 französische Meilen lang ist, und dass zwei Finger an derselben Hand, wenn sie befeuchtet und zu $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ von der Länge des ersten Fingergliedes jeder in eine Tasse mit Quecksilber getaucht werden, denselben Widerstand leisten, wie ein solcher, 77 Meilen langer Kupferdraht. Die Stromstärke, welche zur Hervorbringung des ersten Gefühls bei einer Person, die die Säule entladet, erfordert wird, 18 bis 20 Mal verstärkt, bringt elektrische Wirkungen hervor, die kaum ausgehalten werden können.

Becquerel *) hat mittelst eines von ihm erfundenen Instruments, welches er die elektromagnetische Wage nennt, die Quantität der verschiedenen elektrischen Ströme zu vergleichen versucht. Dasselbe ist eine empfindliche Wage, die unter jeder Schale einen Magnet hat und damit ins Gleichgewicht gesetzt ist. Die Magnete sind mit Glasröhren, worin sie sich frei auf und nieder bewegen können, umgeben. Jedes Glasrohr ist mit einem, mit 10,000 Windungen seideumsponnenen Kupferdraht umwickelt, und der Draht geht von dem einen Rohr zu dem anderen über. Ein elektrischer Strom kann dann durch beide zugleich geleitet werden. Wenn die Magnete so aufgehängt sind, dass durch die Polarität in diesen Multiplicatoren der eine nieder gezogen und der andere aufwärts gestossen wird, so verliert

---

*) Poggend. Ann. XLII, 307.

die Wage ihr Gleichgewicht, und die Quantität des Stroms kann mit dem Gewicht gemessen werden, welches zur Wiederherstellung des Gleichgewichts erfordert wird. Auf diese Weise können verschiedene Ströme dadurch verglichen werden, dass ihre verschiedene magnetische Polarität in Gewichtsmengen ausgedrückt wird.

Baron Wrede *) hat sich einer ähnlichen Methode auf folgende Weise bedient: Sein Galvanometer besteht aus einem 12 Decimalzoll langen Stab von Holz, der horizontal auf dieselbe Weise, wie eine Gauss'sche Deklinations-Nadel, aufgehangen, und gleich wie diese mit einem Spiegel versehen ist, in welchem das Bild einer in Millimeter getheilten Skale durch ein Fernglas betrachtet werden kann. An dem einen Ende des Stabes sind 2 astatische Magnetstäbe von 6 Zoll Länge und 1/4 Zoll Dicke angebracht, der eine über und der andere unter dem Holzstab, in einer Entfernung von ungefähr 1 Zoll von einander, und so gebogen, dass sie Segmente von dem Kreis ausmachen, welchen das Ende des Stabes während der Oscillationen durchläuft. Als Gegengewicht sind an dem anderen Ende des Stabes 2 astatische Magnetstäbe parallel mit demselben befestigt. Das Ganze macht also ein astatisches System von 4 Magneten aus, wovon 2 parallel sind mit der Linie, die als Achse des Systems betrachtet werden kann, und 2 rechtwinklich mit dieser Linie. Der eigentliche Multiplicator besteht aus 2 Messingröhren von etwa 1 Zoll

*) Eine von ihm für den Jahresbericht gütigst mitgetheilte Angabe.

Länge und $1/2$ Zoll Durchmesser, jede umwickelt mit ungefähr 200 Windungen von einem übersponnenen Kupferdraht. Diese Röhren sind auf die Weise an dem Instrumente angebracht, dass sie die beiden Enden des unteren gebogenen Magneten umfassen, ohne ihn jedoch zu berühren. Wird ein elektrischer Strom durch den Multiplicator geleitet, so muss er streben, den in demselben gelegenen Magneten parallel mit sich selbst zu führen und folglich das ganze System in einen Winkel drehen, dessen Grösse auf der Skale gemessen werden kann.

Die Vortheile, welche durch diese Construction beabsichtigt wurden, sind vorzüglich, dass der Deviationswinkel mit der möglichst grössten Genauigkeit gemessen werden kann, und dass die Länge des Stroms relativ zu der Anzahl von Windungen, möglichst klein wird. In dem Zustande, in welchem das Instrument nun beschrieben worden, ist es so empfindlich, dass es zur Messung nur solcher Ströme angewandt werden kann, die eine äusserst geringe Intensität haben. Als Beispiel der Empfindlichkeit des Instruments mag angeführt werden, dass ein Temperatur-Unterschied von $16^1/_2{}^0$ zwischen beiden Verbindungen an einem thermoelektrischen Paar, aus einem Kupferdraht und einem Eisendraht bestehend, dem Instrument einen Deviationswinkel ertheilt, der 708 Millimeter beträgt. Da nun Zehntheile von Millimetern ohne Schwierigkeit bestimmbar sind, so folgt daraus, dass der elektrische Strom, welcher durch einen Temperatur-Unterschied von $16^1/_2$ Graden zwischen beiden Verbindungen an einem einfachen Paar von Kupfer und Eisen, über 7000 Mal stär-

Digitized by Google

ker ist, als der schwächste, welchen man auf dem Instrumente beobachten kann. — Ein einfaches Paar von Wismuth und Antimon gibt bei einem Temperatur-Unterschied von 16° einen elektrischen Strom, welcher zu stark ist, um auf dem Instrumente gemessen werden zu können.

Um sich dieses Instruments zur Messung stärkerer Ströme bedienen zu können, wird hinter demselben ein Magnet angebracht, dessen Attraction zu dem einen von beiden, als Gegengewicht dienenden Magneten dem ganzen System eine dirigirende Kraft ertheilt, die der deviirenden entgegenwirkt. Die Empfindlichkeit des Instruments kann dann nach Gefallen durch Näherung oder Entfernung des Magnets modificirt werden, und die Resultate der Messungen bei verschiedener Empfindlichkeit können durch Ausmittelung der Oscillationszeiten immer mit einander vergleichbar gemacht werden.

Versuche über Becquerel's Angabe, dass durch die Verbindung von Säure mit Alkali ein hydroëlektrischer Strom entstehe.

Im Jahresberichte 1837 S. 38 erwähnte ich eines Versuchs von Becquerel, wodurch er dargelegt zu haben glaubte, dass durch die Verbindung einer flüssigen Säure mit einem aufgelösten Alkali hydroëlektrische Erscheinungen hervorgebracht werden. Versuche von Mohr (Jahresb. 1838 S. 37) führten zu dem Resultat, dass die Vereinigung keinen elektrischen Strom hervorbringe. Dies hat eine neue Discussion über diesen Gegenstand veranlasst. M. H. Jacobi*) und Dulk**) haben dasselbe Resultat, wie Becquerel erhalten, dass nemlich bei einer Construction von Pla-

*) Poggend. Ann. XL, 67.

**) Poggend. Ann. XLII, 91.

tin, Kalilauge, Salpetersäure, Platin (in welcher die Platinstücke in leitender Verbindung stehen, und die Vermischung der Säure mit der Lauge durch eine mit Lauge durchtränckte Zwischenwand von Thon verhindert wird), das Platin in dem Kali Sauerstoffgas entwickele, während sich um das entsprechende salpetrige Säure ansammele; und der Letztere schliesst daraus, dass es als bewiesen zu betrachten sei, dass die Vereinigung der Säure mit dem Alkali einen elektrischen Strom hervorbringe. Hierbei scheint jedoch die Erklärung, welche ich davon im Jahresberichte 1837 gab, die allein anwendbare zu sein, nemlich Contact-Elektricität, hervorgebracht von einem Metall und 2 Flüssigkeiten von entgegen gesetzten elektrischen Relationen, wovon schon längst viele Beispiele bekannt sind. Hiermit stimmt auch Pfaff*) überein. Sobald die Platinstücke in leitende Verbindung gesetzt werden, entsteht ein elektrischer Strom, in der Lauge geht Sauerstoff nach der positiven Seite, und Wasserstoff in der entgegen gesetzten Richtung, in der Säure geht Sauerstoff in derselben Richtung und salpetrige Säure in der entgegen gesetzten. Der Wasserstoff der Lauge nimmt den Sauerstoff der Säure auf, und das Endresultat ist Sauerstoffgas und salpetrige Säure. Mohr**) hat alle Erscheinungen noch näher studirt, und hat gezeigt, dass mit Salpetersäure und Wasser, und eben so mit Salpetersäure und Kali, ein elektrischer Strom in der von Becquerel angegebenen

*) Poggend. Ann. XL, 443.
**) Poggend. Ann. XLII, 76.

Digitized by Google

Richtung entsteht, dass er aber weder von Kali noch Wasser mit einer anderen Säure entstehe. Es kann also keine Sättigungs-Erscheinung der Säure mit dem Alkali sein, die den Strom hervorbringt, sondern es ist eine Eigenthümlichkeit der Salpetersäure. Sind die verschiedenen Flüssigkeiten Schwefelsäure und Salpetersäure, so entsteht ein elektrischer Strom, er ist aber umgekehrt, und das Sauerstoffgas entwickelt sich dann auf dem Platin in der Salpetersäure, was auch mit den relativen elektrischen Relationen des Kali's und der Schwefelsäure übereinstimmt. Von Schwefelsäure und Kochsalz kann kein elektrischer Strom hervorgebracht werden (Aimé's Versuch, Jahresb. 1837, S. 40). Mohr hat also nach meiner Ansicht vollgültig bewiesen, dass es nicht die Sättigung der Säure mit dem Alkali ist, welche den elektrischen Strom hervorbringt.

Hydroëlektrische Apparate. An den hydroëlektrischen Apparaten sind mehrere Verbesserungen ausgeführt worden. Young *) hat eine einfache und zweckmässige Art gezeigt, wie Zink- und Kupferscheiben so zusammenzufügen sind, dass alle Aussenseiten gleichzeitig zu wirkenden Theilen der hydroëlektrischen Batterie werden, welche bei dieser Construction nicht der abgetheilten Zellen bedarf, sondern, gleichwie bei Hare's Apparat, in einem hölzernen Rahmen fest zusammengefügt und beim Gebrauch in einem gemeinschaftlichen Trog, der die Flüssigkeit enthält, eingesenkt wird. Fife **) hat die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure mit der von schwe-

*) L. and E. Phil. Mag. X, 241.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 145.

Digitized by Google

felsaurem Kupferoxyd verglichen und gefunden, dass bei gleicher Quantität Schwefelsäure in beiden, das letztere einen 6 Mal grösseren Effect gab. Das schwefelsaure Kupferoxyd, mit seinem Aequivalent Salpeter, gab, durch Bildung von salpetersaurem Kupferoxyd, welches viel wirksamer als das schwefelsaure ist, einen 8,4 Mal so grossen Effect wie verdünnte Schwefelsäure, und schwefelsaures Kupferoxyd mit Kochsalz einen 7,9 Mal so grossen. Dazu kommt, dass die Kosten dieser Salze mit Einrechnung der geringen Abnutzung der Zinkscheiben nicht halb so gross sind, wie die bei Anwendung von Schwefelsäure. Fife fand, dass man bei Anwendung des schwefelsauren Kupferoxyds, entweder allein oder mit Salpeter und Kochsalz gemischt, blank gescheuerte Platten von Eisenblech, anstatt Zink, gebrauchen kann, mit einer beinahe so gleichen elektrischen Kraft in der Batterie, dass die Zinkplatte sich in diesem Fall zu der Eisenplatte verhielt wie 26 : 25, was die Kosten der Versuche mit hydroëlektrischen Batterien noch niedriger stellt. Uebrigens muss hinzugefügt werden, dass bei allen diesen Versuchen nicht von der Anwendung solcher Scheidewände, zwischen Zink und Kupfer, wie sie Daniell (Jahresb. 1838, S. 35) anwandte, die Rede war, sondern es wurde hier die Flüssigkeit als eine ununterbrochene Masse angewandt, so dass also die Kupferlösung unmittelbar sowohl das Eisen als das Zink berührte.

Mullins*) hat darzulegen gesucht, dass in der hydroëlektrischen Batterie die Fläche des

---

*) E. and. L. Phil. Mag. X, 281.

Digitized by Google

Kupfers 4 Mal so gross sein müsse, wie die des Zinks. **Binks***) hat durch Versuche, die mit Genauigkeit angestellt zu sein scheinen, gezeigt, dass der Effect vermehrt werde, wenn die Fläche von einem der Metalle vergrössert wird. Wenn Zink das Metall ist, dessen Fläche die grössere ist, so hat der Effect sein Maximum erreicht, wenn die Fläche des Zinks 7 Mal grösser ist als die des Kupfers, und der Effect ist dann drei Mal so gross, wie bei gleichen Flächen. Wenn die Fläche des Kupfers die grössere ist, so erreicht der Effect nicht eher sein Maximum, als bis die Fläche des Kupfers 16 Mal grösser ist, als die des Zinks, und der Effect ist dann $4\frac{1}{2}$ Mal grösser, als bei gleichen Flächen, und dieses gilt gleich für einfache Paare, wie für die Zusammenstellung von mehreren.

Magneto-elektrische Ströme.

De la Rive**) hat eine Reihe von Untersuchungen über die magneto-elektrischen Ströme vorgenommen, woraus einige sehr bemerkenswerthe Resultate zu unserer Kenntniss gekommen sind. Mit einem Apparat, in welchem sie durch Rotation eines Magneten hervorgebracht wurden, fand er deren wärmeerregendes Vermögen auf die Weise, dass die Feder in einem Metall-Thermometer zu einem Theil der Leitung gemacht wurde. Diese Ströme gehen bekanntlich abwechselnd in entgegen gesetzten Richtungen, und für jede Rotation eines Hufeisen-Magnets geht der Strom ein Mal hin und ein Mal zurück. Wenn der Magnet in der Sekunde zwei Umschwingungen

---

*) E. and L. Phil. Mag. XI, 68.

**) Poggend. Ann. XLI, 152.

machte, d. h. wenn der Strom in dieser Zeit zwei Mal hin und zurück ging, so zeigte das Thermometer eine um 7° vermehrte Temperatur, bei 9 Mal in der Secunde stieg es 55°, bei 20 Mal 100° und bei 40 Mal 133°. Erfolgte die Abwechslung der Ströme noch schneller, so konnte ein Platindraht bis zum Glühen gebracht werden. Die chemischen Wirkungen, z. B. die Zersetzung des Wassers, sind demselben Verhältniss unterworfen, aber es gibt eine Geschwindigkeits-Gränze, über welche hinaus und unter welcher die Wirkungen schwächer werden. Um dieselbe Menge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas durch die Zersetzung des Wassers hervorzubringen, werden erfordert:

1050	Ströme,	wenn dav. auf d. Sekunde	kommen	= 14.
462	—	—	—	= 28.
442	—	—	—	= 42.
400	—	—	—	= 47.
494	—	—	—	= 52.

Diesemnach scheint die Schnelligkeit, in welcher die Ströme auf einander folgen, die Intensität eines jeden Stroms bedeutend zu vermehren. Dasselbe ist auch bei der physiologischen Wirkung dieser Ströme bemerkbar.

Durch die Verlängerung der Leiter, sie mögen übrigens Metalle oder Flüssigkeiten sein, wird die Leitung dieser Ströme in einem bedeutenderen Verhältniss erschwert, als die anderer elektrischen Ströme; wenn aber der Leiter, anstatt überall gleichartig zu sein, ungleichartige Abwechselungen hat, so ist der Widerstand geringer, im Gegensatz zu dem, was mit anderen elektrischen Strömen stattfindet. Ein Draht von 1 Meter Länge, dessen eine Hälfte Eisen und die andere Kupfer

Digitized by Google

ist, leitet weniger leicht, als wenn er bei derselben Länge 4 oder 8 Mal mit Eisen und Kupfer abwechselt. Mit ein wenig Schwefelsäure vermischtes Wasser leitet gleich gut, ob es ein Continuum bildet, oder ob es an mehreren Stellen durch Scheidewände von Platin unterbrochen ist, wenn nur die Leitung dadurch nicht verlängert wird.

Er fand, dass Platin in Drähten oder schmalen Streifen das Wasser zersetzt; dass aber, wenn statt dessen Platinscheiben von 4 bis 8 Quadratcentimeter Fläche angewandt wurden, sich kein Gas entwickelte, wiewohl das Metall-Thermometer eine erhöhte Temperatur anzeigte, und folglich einen stärkeren Strom, je tiefer die Scheiben, innerhalb einer gewissen Grenze, in ein Gemisch von Schwefelsäure mit 9 Theilen Wasser eingeführt wurden. War die Leitung eine Scheibe auf der einen Seite, und ein Draht auf der anderen, so gab der Draht Gas, die Scheibe aber nicht. Das Resultat dieser Beobachtung dürfte jedoch bei einer zukünftigen, genaueren Forschung wesentliche Modificationen erleiden. De la Rive glaubt, dass die chemische Wirkung hier, gleich wie die im Allgemeinen von elektrischen Strömen hervorgebrachte Wärmeentwickelung, durch Hindernisse in dem Strom entstehe, und dass, wenn dieser vollen und ungehinderten Lauf habe, keine Zersetzung geschehe.

Wenn De la Rive bei der Leitung des Stroms durch Platinscheiben zu und von verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Metall-Thermometer bis auf $+82^0$ stieg, die Scheiben mittelst eines Silberdrahts von ½ Millimeter Dicke und 45 Centimeter Länge zusammenband, ohne sie aus der

Säure zu heben, so blieb das Thermometer unverändert bei + 82°; in dem Maasse aber als ein längerer Silberdraht zwischen den Platinscheiben angewandt wurde, fiel es allmälig, so dass, wenn der Silberdraht 4 Meter lang war, es bis auf + 67° fiel. Bei grösserer Verlängerung stieg es wieder, und bei 12 Meter Länge war es wieder auf + 82° gekommen. Daraus zieht er den Schluss, dass ein solcher ableitender Strom den anderen Theil des Stroms (müsste wohl eigentlich der Hauptstrom ausserhalb der Ableitungsstellen sein, von dem die Feder des Metallthermometers ein integrirender Leiter ist) verstärken oder schwächen kann; je nach der ungleichen Länge, die der eine mehr, als der andere durchläuft, wobei es zur unveränderten Erhaltung des Hauptstroms nöthig wird, dass der ableitende Leiter um so länger ist, ein je besserer Leiter er ist. De la Rive meint, es sei leicht einzusehen, dass diese Verhältnisse wahre Interferenz-Erscheinungen wären, welche zeigten, dass der elektrische Strom durch lange Undulationen fortgepflanzt werde, deren Länge um so grösser würde, je besser der Leiter sei. Dass etwas der Art nicht bei hydroëlektrischen Strömen bemerkt würde, schreibt er dem Umstande zu, dass hier die Quantität der *EE* so gross wäre, dass der angewandte Ableiter einen Ueberschuss der *EE* übertrage, und die Quantität der *EE* auf dem anderen Wege nicht vermindere.

Bei diesem Versuch bemerkte de la Rive noch ferner, dass Gold, Silber, Palladium, Platin, Kupfer und Blei, bei der Anwendung dieser Ströme zur Zersetzung eines mit Schwefelsäure vermisch-

Digitized by Google

ten Wassers, auf der Oberfläche mit einem dichten, dunklen Ueberzug bedeckt wurden, während dessen Bildung die Entwickelung der Gase abnehme, und endlich ganz aufhöre, wiewohl das Thermometer nicht nur einen blos fortfahrenden, sondern auch selbst verstärkten Strom noch angebe. Dieser dunkle Ueberzug besteht aus nichts anderem, als aus abgelösten Theilen des Metalls in noch metallischer Form. Das entwickelte Gas ist stets ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas.

Da zufolge der gebildeten Schicht von abgelöstem Metall auf den Leitungsdrähten die Gasentwickelung ganz aufhört, so wirft De la Rive die Frage auf, ob dieses nicht von dem Vermögen des aufgelockerten Metalls, die Gase wieder zu vereinigen, herkomme. Dieses könne aber nicht, fügt er hinzu, auf die Erklärung des Ausbleibens der Gasentwickelung auf Metallscheiben angewandt werden. Ueber die Ursache der Auflockerung der Metalle bieten sich 2 Vermuthungen dar. Die eine, dass bei der Abwechselung der Ströme das Metall zuerst oxydirt, und dann wieder reducirt werde. Aber dies ist nur auf Silber, Kupfer, Palladium und Blei, jedoch nicht auf Platin und Gold anwendbar. Die andere ist, dass bei der Umwechselung der Ströme eine solche Erschütterung in der Metallmasse entsteht, dass sich auf deren Oberfläche jedesmal Theile ablösen? Dass solche Erschütterungen entstehen, soll nach seiner Erfahrung ganz deutlich zu sehen sein, wenn Quecksilber der eine Leiter zur Flüssigkeit ist, indem dann das Quecksilber in äusserst heftige vibrirende Bewegungen geräth. Aehnliches soll

Digitized by Google

man auch in der Flüssigkeit sehen, wenn Silberdrähte als Leiter gebraucht werden. Die von De la Rive hier vorgelegten Thatsachen sind von grosser Wichtigkeit, seine Ansichten über deren Ursachen mögen richtig sein, oder nicht.

Funken durch thermomagnetische Säulen.

Obgleich Niemand bezweifelt hat, dass die magnetischen Erscheinungen, die sich in thermomagnetischen Combinationen zeigen, von elektrischen Strömen entstehen, so sind doch bis jetzt die magnetischen Erscheinungen die einzig wahrnehmbare Aeusserung von Elektricität in diesen Strömen gewesen. Antinori hat nun gefunden, dass ihnen auch elektrische Funken entlockt, und damit auch einige, zwar schwache, aber deutliche Zeichen von chemischer Zersetzung in dünnen Lagen von Flüssigkeiten hervorgebracht werden können. Wheatstone*) hat Antinori's Versuch wiederholt und die Angabe vollkommen richtig gefunden, dass ein Funken hervorgebracht werden könne, dass sich aber derselbe nur in dem Augenblick zeige, in welchem die Leitung unterbrochen wird. Wheatstone bediente sich hierzu einer 33 paarigen thermoelektrischen Säule von Wismuth und Antimon, deren eine Junctur-Reihe mit Eis abgekühlt und die andere mittelst eines in einer Entfernung gehaltenen glühenden Eisens erhitzt wurde. Von dem einen Pol der Säule ging ein dicker Kupferdraht zum Quecksilber, und von dem andern ein ähnlicher zu einer Spirale, gewunden aus einem $1\frac{1}{2}$ Zoll breiten und 50 Fuss langen Blechstreifen, dessen eines Ende in Quecksilber tauchte. Bei jedesmaliger

---

*) Poggend. Ann. XLI, 160.

Digitized by Google

Unterbrechung seiner Verbindung mit dem Quecksilber, zeigte sich ein im Tageslichte erkennbarer elektrischer Funken. Diese Spirale von einem breiten Kupferstreifen macht einen weit grösseren Effect, als kurze Spirale von Draht. Ihr Gebrauch ist zuerst von dem Amerikaner Joseph Henry eingeführt worden, welcher dessen grössere Wirksamkeit zeigte. Auch Watkins*) hat nicht nur auf Quecksilber, sondern auch mit Silber auf Silber den Funken hervorgebracht.

Thermomagnetische Erscheinungen zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen.

Andrews**) hat gezeigt, dass thermomagnetische Erscheinungen zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen, geschmolzenem Glas, verschiedenen geschmolzenen Mineralien u. s. w. hervorgebracht werden. Er befestigte ein wenig von dem zu schmelzenden Salz, auf das Ende eines Platindrahts, erhitzte den Draht bis zum Schmelzen des Salzes, und berührte die Oberfläche der geschmolzenen Kugel mit einem kalten Platindraht, welcher durch einen empfindlichen, mit astatischen Nadeln versehenen Multiplicator mit dem anderen Draht in leitender Verbindung stand, wobei die Magnetnadel sogleich einen elektrischen Strom zu erkennen gab. Am besten wurde dieser Effect mit Borax und kohlensaurem Natron erhalten. Es glückte selbst, aus Jodkalium, welches von Druckpapier eingesogen war, zwischen Platinscheiben Jod abzuscheiden.

Thermomagnetischer Multiplicator.

Locke***) hat die Resultate von Henry's

*) E. and L. Phil. Mag. X, 342.

**) E. and L. Phil. Mag. X, 443.

***) L. and E. Phil. Mag. XI, 378.

Digitized by Google

Versuchen mit Spiralen von Kupferstreifen und deren weit grösserem Effect, als von Drähten erhalten wird, zur Construction eines Multiplicators angewendet, welcher den Einfluss auf die Magnetnadel so im Grossen zeigt, dass er in einem Auditorium von jeder beliebigen Entfernung aus erkennbar ist. Er besteht aus einem 50 Fuss langen, $1/4$ Zoll breiten und $1/8$ Zoll dicken Kupferstreifen, aus dem 2 platte Spirale von 11 Zoll Durchmesser gewunden sind, die in einem Abstande von $1/2$ Zoll über einander gelegt werden. Eine astatische Magnetnadel, die aus zwei gleichen, in einer kleinen Entfernung von den entgegen gesetzten Polen gestellten, 11 Zoll langen, $1/4$ Zoll breiten, und $1/4$ Zoll dicken Nadeln besteht, ist an einem einfachen Faden von roher Seide aufgehangen, so dass die untere Nadel zwischen den Spiralen und die obere über dem obersten liegt, wo sie sich über einen Gradbogen bewegt. Dieses grosse und grobe Instrument ist für die geringsten hindurch geleiteten thermoëlektrischen Ströme so empfindlich, dass ein einziges Paar von Wismuth und Antimon, welches an der Junctur mit dem Daumen und Zeigefinger abwechselnd gefasst wird, die Magnetnadel im beständigen Drehen erhalten kann. Starke hydroëlektrische Ströme, die durch die Spirale geleitet wurden, kehrten die magnetische Polarität in der Nadel schneller um, als sie die Nadel selbst umdrehten. Dieses Instrument ist also hauptsächlich geeignet, grosse Effecte mit kleinen Strömen zu bewirken. Locke's Nadeln wogen zusammen $1\frac{1}{2}$ Unzen. Gleich intensive Polarität in leichteren Nadeln wird ohne Zweifel die Empfindlichkeit des Instruments noch

Digitized by Google

vermehren, und dasselbe insbesondere zu thermoscopischen Versuchen geeignet machen.

Elektrische Erscheinungen des Raja Torpedo.

Linari*) hat seine Versuche über die Elektricität des Raja Torpedo (Jahresb. 1838 S. 46) fortgesetzt. Es ist ihm ohne Anwendung von Spiralen und Eisen geglückt, Funken hervorzubringen. In ein U förmiges Rohr wurde ein wenig Quecksilber gegossen, so dass davon nicht die ganze Biegung angefüllt wurde, und durch Körke Kupferdrähte in das Rohr bis zum Quecksilber geführt, von welchen der eine die Elektricität von dem Rücken, und der andere von dem Bauch des Fisches ableitete. Als der Fisch gereizt wurde, einen Schlag zu geben, und durch Erschütterungen des Rohres das Quecksilber in Bewegung gerieth, sah man Funken hervorbrechen, wenn die Berührung bald mit dem einen bald mit dem anderen Draht unterbrochen wurde. Am leichtesten werden sie erhalten, wenn das Rohr luftleer ist. Unter Beihülfe des Condensators bekam er deutliche Zeichen von angesammelter Elektricität in der Condensatorplatte, die den Strohhalm in Volta's Elektroscop mehrere Grade abstiess. Auch zeigten sich von dem, von dem Fisch ausgehenden elektrischen Strom unzweideutige Spuren von chemischer Zersetzung und Wärme-Entwickelung.

Ueber denselben Gegenstand hat auch Matteucci seine Versuche fortgesetzt. Sie sind jedoch mehr physiologisch als elektrisch. Den Funken brachte er unmittelbar hervor, zwischen 2, mit ungleichen Stellen des Fisches in Berührung stehenden Silberplatten, die unter sich mit einem

*) Poggend. Ann. XL, 642.

Goldblatt verbunden waren, und zwischen welchen der Funken hervorbrach. Matteucci hat gefunden, dass das Thier ein doppeltes elektrisches Organ hat, für jede Seite eins und dass sie so wohl gemeinschaftlich, wie auch jedes für sich, einen Schlag geben können. Das Organ gab für sich keine Schläge, es muss in seinem natürlichen Zusammenhang mit dem Gehirn sein, welches 4 Lappen hat, von welchen der längste nach hinten die Entwickelung der Elektricität zur Function zu haben scheint. Wenn, nachdem das Thier eben getödtet ist und sich keine Zeichen von Entladungen oder anderen Lebenssymptomen mehr zeigen, das Gehirn geöffnet und dieser Lappen gereitzt wird, so gibt das elektrische Organ Schläge, die stärker sein können, als sie der Fisch gab. Das Uebrige des Gehirns hat nicht dieses Vermögen und kann also weggenommen werden, ohne Wirkung auf die Schläge. Wird aber der elektrische Lappen weggenommen, so hat alle Elektricitäts-Entwickelung aufgehört. Wird die rechte Seite der Oberfläche des Lappens gereitzt, so gibt das rechte Organ Schläge, und wenn die linke Seite gereitzt wird, so gibt das linke Organ Schläge, welche alle normal gehen, d. h. $+E$ geht vom Rücken zum Bauch. Wenn durch Reitzung der äusseren Seite keine Schläge mehr entstehen, so entstehen durch tiefer in den elektrischen Lappen eindringende Reitzungen noch Schläge, aber deren Direction ist nicht normal, sondern bisweilen umgekehrt. Matteucci konnte durchaus nicht an dem Fisch das Vermögen entdecken, dem Schlage eine gewisse Richtung zu geben. Einige von Matteucci's Versuchen scheinen auszuweisen, dass

der Einfluss einer hydroëlektrischen Säule den Einfluss des elektrischen Gehirnlappens auf das elektrische Organ ersetzen kann. — Um vollkommen beweisend zu sein, müssen jedoch diese Resultate durch neue, mit mehr Kritik angestellte Versuche bestätigt werden. Einige chemische Versuche, die mit dem elektrischen Organ in Rücksicht auf seine Zusammensetzung angestellt wurden, zeigen darin die Gegenwart derselben Thierstoffe dar, die in dem Gehirn und dem Nervenmark enthalten sind. — Matteucci glaubt ausgemittelt zu haben, dass Nervensubstanz und Blut, im lebenden Zustande, die elektrischen Erscheinungen durch Contact hervorbringen. Dass diese Erklärung nichts aufklärt, ist klar. In einer späteren Angabe*) hat er zu zeigen gesucht, dass in den Fröschen durch Berührung der Muskeln mit blosgelegten Nerven ein analoger Strom erregt werde; ein lange bekanntes Factum, das man von Contacts-Elektricität hergeleitet hat, aber welches mit dem geheimnissvollen Einfluss der Elektricität auf die Verrichtungen des Nervensystems im Zusammenhang stehen kann.

Magnetismus. Ueber die mit der Entfernung von der Erdoberfläche abnehmende Intensität des Erdmagnetismus sind von Forbes**) sehr genaue Versuche angestellt und ausführlich beschrieben worden. Diese Abnahme ist so geringe, dass es schon schwierig war, sie zu bemerken, und noch schwieriger, ihre Grösse zu bestimmen. Durch Berechnung aus der ganzen Masse seiner Versuche, wo-

*) L'Institut, № 221, p. 350.

**) L. and E. Phil. Mag. X, 58, 166, 254, 363.

Digitized by Google

von der grösste Theil auf den Alpen angestellt wurde, hat er zu finden geglaubt, dass mit 3000 Fuss Erhöhung über die mittlere Höhe des Meers, in der Intensität des Erdmagnetismus nur eine Verminderung von 1/1000 erfolge.

Was die Versuche betrifft, welche über die Variationen in den Verhältnissen des Erdmagnetismus auf vielen Puncten in mehreren Welttheilen angestellt werden, so gehören die Resultate derselben in das Gebiet des astronomischen Jahresberichts.

Allgemeine physikalische Verhältnisse. Krystallkraft. Ungleiche Ausdehnung der Krystalle in der Wärme.

Mitscherlich *) hat seine wichtigen Untersuchungen über den Krystallbau krystallisirter Körper und besonders über den von ihm entdeckten höchst wichtigen Umstand, dass sie durch Wärme nicht in allen Richtungen gleich ausgedehnt werden, fortgesetzt. Er hat eine kurze, mit Figuren begleitete Angabe über die Art mitgetheilt, wie die Messungen der Ungleichheit in der Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen vorgenommen werden. Er bedient sich dazu hemitropischer Krystalle mit einspringenden Winkeln, deren Seitenflächen das Licht deutlich reflectiren, und stellt auch mit anderen Krystallen Versuche an, die so zusammen gelegt und befestigt werden, dass sie eine Hemitropie mit einspringenden Winkeln vorstellen. Gyps-Krystalle der Art sind sehr gewöhnlich, und an ihnen ändert sich der Winkel um 1°,5 für 10° Temperaturwechsel. Um diese Aenderung, die auf der ungleichen Ausdehnung des Krystalls in ungleichen Richtungen beruht, zu messen, wird der Winkel senkrecht auf

*) Poggend. Ann. XLI, 213.

Digitized by Google

bestimmten Seiten des Krystalls weggeschliffen und dabei eine Ebene erhalten, die in der Spiegelung nur ein Bild zeigt bei der Temperatur, die der Krystall während dem Poliren der Fläche besass. Wird die Temperatur verändert, so bleiben die Flächen der hemitropischen Theile nicht mehr in derselben Ebene, und reflectiren daher nicht mehr ein Bild, sondern zwei, deren Entfernung von einander um so grösser wird, je mehr die beiden Ebenen gegen einander geneigt sind. Das reflectirte Bild ist eine erleuchtete feine Spalte. Die reflectirende Fläche wird mit einem passenden, in einiger Entfernung aufgestellten Fernrohr betrachtet, und der, für jede verschiedene Temperatur verschiedene Abstand der Bilder mit 2 Micrometer-Fäden gemessen, wodurch ein hoher Grad von Genauigkeit erhalten wird*).

*) Ich benutze diese Gelegenheit zur Erläuterung eines Umstandes, dass ich nämlich in mehreren auf einander gefolgten Auflagen meines Lehrbuchs der Chemie in Betreff der Krystallformen der Körper auf einen besonderen krystallographischen Artikel, verfasst von diesem grössten Krystallographen unserer Zeit, als ein in dem Lehrbuch erscheinendes Capitel, hingewiesen habe, der aber niemals hineingekommen ist. Als ich 1820 und 1821 das Vergnügen hatte, Professor Mitscherlich hier in Stockholm in meinem Laboratorium zum Arbeits-Cameraden zu haben, nahm ich mit Dank sein Anerbieten dazu für die folgende Auflage an, und als er bis dahin nicht fertig geworden war, erneuerte Professor Mitscherlich sein Versprechen für jede folgende Auflage. In der Auflage, die jetzt beinahe beendigt ist, sollte er in den 5ten Theil eingerückt werden, er wurde aber auch dazu nicht fertig, und ist es, so viel mir bekannt ist, auch jetzt noch nicht. Prof. Mitscherlich sucht dieser Arbeit die grösste Vollendung zu geben;

Digitized by Google

Hier haben wir eine von den Fragen in der Theorie der Wissenschaft, über welche dieses Verhalten Aufklärung gibt. Mitscherlich hat durch vortreffliche Versuche dargelegt, dass Körper, die aus einer gleichen Anzahl von auf gleiche Weise zusammen gelegten einfachen Atomen zusammen gesetzt sind, dieselbe Krystallform annehmen und dabei dieselben Winkel bekommen, mögen die Elemente, welche in dieselben eingehen, dieselben sein oder nicht. Dies ist die Basis für die von Mitscherlich dargelegte Lehre von der Isomorphie der Körper. Zu den Gründen, welche die Gegner dieser wichtigen Lehre gegen dieselben angeführt haben, gehört der, dass die Krystalle von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Talkerde, wenn sie richtig wäre, nicht nur eine gleiche Form, sondern auch genau dieselben Winkel haben müssten, was jedoch nicht der Fall sei, da z. B. derselbe Winkel, welcher bei dem Kalkspath-Rhomboëder 105°,4' sei, bei dem Rhomboëder von kohlensaurer Talkerde 107°,22'½ wäre. „Eine Vergleichung, äussert sich Mitscherlich, zwischen der Zusammenziehung, die in den Krystallen durch Abkühlung entsteht, und der Entfernungs-Verminderung zwischen den Ato-

---

17 Jahre sind eine lange Zeit, aber für vollständige Forschungen in einem Gegenstand, wie dieser, kann ein Menschenalter unzureichend sein. Inzwischen kann ich nicht unterlassen, hier öffentlich den aufrichtigen Wunsch auszudrücken, dass, wenn auch diese Arbeit von seiner Hand nicht mein Lehrbuch zieren sollte, doch die Resultate seiner Forschung in dieser Beziehung wenigstens in dem Lehrbuche, welches er selbst herauszugeben angefangen hat, mitgetheilt werden mögen.

men, welche durch deren chemische Verbindung entsteht, zeigt, dass die Zusammenziehung in beiden Fällen in gleicher Richtung erfolgt, aber nicht in demselben Verhältniss. Hat nemlich bei der chemischen Verbindung der Bestandtheile, z. B. in der kohlensauren Kalkerde und kohlensauren Talkerde, derselbe Grad von Zusammenziehung stattgefunden, oder liegen die Atome darin in gleicher Entfernung von einander, so müssen sich ihre specifischen Gewichte, wie die Atomgewichte verhalten, was nach dem des Kalkspaths, = 2,721 berechnet, für die kohlensaure Talkerde 2,3 gibt; dagegen hat die letztere = 3,01 specif. Gewicht, die Atome liegen darin also einander näher, die Masse ist dichter, es hat darin eine grössere zusammenziehung stattgefunden, und wie man aus dem Verhältniss der Winkel sieht, gerade in derselben Richtung in welcher die grössere Zusammenziehung durch Abkühlung stattfindet.

Dimorphie. Eine andere von Mitscherlich's Entdeckungen, nemlich die, dass ein und derselbe Körper unter ungleichen Umständen in zwei ganz verschiedenen Krystallformen anschiessen kann, wovon die kohlensaure Kalkerde in dem Arragonit und dem Kalkspath den ersten Beweis gab, was man aber lange einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung zuschreiben wollte, ist von Frankenheim *) mit einem neuen und besonders interessanten Beispiel bereichert worden. Er hat während der Fortsetzung seiner, im vorigen Jahresberichte, S. 55, erwähnten, sehr interessanten Versuche über die Krystallbildung gefunden, dass

*) Poggend. Ann. XL, 447.

Salpeter dieselbe Eigenschaft, wie die kohlensaure Kalkerde, besitzt, nemlich in Rhomboëdern oder in sechsseitigen Prismen anzuschiessen. Diese Rhomboëder sind dieselben wie die des salpetersauren Natrons, wobei sich also ein neuer Beweis für die Isomorphie der Kali- und Natronsalze herausstellt. Die Einzelheiten dieser Versuche sind von grossem Interesse. Ich bediene mich, zur Beschreibung der interessanten Erscheinung, Frankenheims eigner Worte:

„Der Salpeter krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, einer prismatischen, der des Arragonits, und einer rhomboëdrischen, der des Kalkspaths. Die prismatischen Krystalle haben die Neigung, in langen Stäben und Dendriten anzuschiessen, und können nur unter gewissen Umständen als isolirte, rundum ausgebildete Krystalle erlangt werden. Der rhomboëdrische Salpeter dagegen liefert fast nur isolirte Krystalle, die dann und wann zwillingsartig oder parallel in geringer Anzahl mit einander verbunden sind, aber nur äusserst selten eigentliche Dendriten bilden. Ihre Entstehung ist die aller in isolirten Krystallen anschiessenden Salzlösungen. An dem Rande des Tropfens entstehen rhombische Tafeln, die rasch zu einer gewissen Grösse anwachsen, aber dann beinahe stationär bleiben. Wenn die Verdampfung fortschreitet, so entstehen sowohl an dem neuen Rande, als an Stellen, welche durch eine Unebenheit am Glase oder ein Staubtheilchen dazu besonders disponirt werden, wiederum Rhomboëder, von denen gewöhnlich mehrere durch die Bewegung in dem Tropfen oder durch die Adhäsion gegen einander geführt werden und unregelmässige Aggregate von

Krystallen bilden. Isolirte microscopische Tropfen, die gewöhnlich noch flüssig, aber stark übersättigt bleiben, wenn die umgebenden grösseren Tropfen getrocknet sind, verwandeln sich plötzlich in ein einziges Rhomboëder, an dem man oft kaum eine schwache Spur der Mutterlauge erkennen kann.

Bei sehr flachen Tropfen und den Lösungen von Salpeter in Weingeist bilden sich zuweilen blos rhomboëdrische Krystalle, und man sieht gar keinen prismatischen Salpeter. In dünneren Tropfen ist dieses jedoch niemals der Fall. Es findet sich immer ein Punkt, welcher der Entstehung von prismatischem Salpeter günstig ist; und dieser wächst dann, wie alle dendritischen Krystalle, in langen Stäben über die Flüssigkeit hin, sendet hier und da Seitenarme aus, und zieht den krystallisirenden Stoss aus einem sehr ausgedehnten Felde zu sich hin.

Wo nun beide Arten von Salpeter einander nahe kommen, treten eigenthümliche Erscheinungen auf, die in einigen Beziehungen denen, die ich vom Kochsalze beschrieben habe, ähnlich aber besser zu beobachten sind. Sobald der fortwachsende prismatische Stab in die Nähe eines rhomboëdrischen Krystalls kommt, wird dieser auf der, dem Prisma zugekehrten Seite zum Theil aufgelöst und die Ecken abgerundet, während das Prisma fortwächst und ganz scharfe Ecken behält. Zuweilen wird der rhomboëdrische Krystall ganz aufgelöst, und der Stoss, den er enthielt, geht an das Prisma über. Zuweilen bleibt das Rhomboëder seitwärts vom Stabe liegen, die Flüssigkeit, die zwischen ihnen ist, trocknet auf, und man findet

Digitized by Google

nach der gänzlichen Entfernung des Wassers beide Krystallarten neben einander. Gewöhnlich kommen aber beide Krystallarten mit einander in Berührung, wenn der Stab rascher fortwächst, als sich das Rhomboëder auflösen kann, oder durch die Adhäsion. Dann wird das Rhomboëder augenblicklich zerstört, und mit ihm alle derselben Form angehörige Krystalle, die mit ihm in Berührung stehen. Die Masse wird trübe, die Oberfläche uneben, die Ränder werden unregelmässig und bald sieht man aus vielen Punkten des Randes prismatische Krystalle hervorgehen, welche nach denselben Gesetzen weiter wachsen, wie diejenigen, denen sie ihre Entstehung verdanken und auf andere Rhomboëder, die sie auf ihrem Wege treffen, ähnliche Wirkungen hervorbringen. Die Prismen erleiden dabei gar keine Veränderung. Die Veränderung der rhomboëdrischen Krystalle besteht offenbar in ihrer Umsetzung zu einem Aggregat von Prismen."

Auch die trocknen Rhomboëder, ungeachtet sie beständiger sind, als so lange sie noch feucht waren, ertragen nicht viel Berührung, ohne dieselbe Umsetzung zu erleiden. Berührung mit prismatischem Salpeter oder das Ritzen mit einem spitzen Körper bewirken ihre Umsetzung sogleich, wiewohl diese nicht so erkennbar ist, als wenn sie sich noch in der Flüssigkeit befinden. Von dem Punkt, wo sie berührt werden, verbreitet sich ein dünner halbklarer Ueberzug, während sich im Uebrigen der Krystall durchsichtig und scharfkantig erhält. Aber er hat sich nun in ein Aggregat von feinen prismatischen Krystallen verwandelt, die keinen Widerstand leisten, wenn man die Kry-

Digitized by Google

stallfläche mit der Spitze einer Nadel überfährt. Es ist dieses also dieselbe Erscheinung, welche beim Ritzen des sublimirten Quecksilberjodids mit einer Nadelspitze entsteht, wodurch das Salz von dem geritzten Punkt aus in wenigen Augenblicken roth wird und zu seiner anderen Form übergeht, ohne dass sich die Conturen der Krystalle ändern.

Einige Versuche von Frankenheim scheinen es ausser allen Zweifel zu setzen, dass die rhomboëdrischen Krystalle eben so wasserfreier Salpeter sind, wie die prismatischen. — Die Gleichartigkeit der Krystallformen des salpetersauren Kalis und der kohlensauren Kalkerde ist merkwürdig. Dem Winkel am Kalkspath-Rhomboëder von 105°,4′ entspricht am Salpeter ein Winkel von 106°,36′; der Unterschied ist also geringer, als zwischen der kohlensauren Kalkerde und kohlensauren Talkerde, und dennoch ist die Zusammensetzung offenbar so verschieden, wenn man die Natur der beiden Säuren vergleicht. Das Molecül des einen Salzes enthält 5, und das des anderen 9 einfache Atome. Aber es ist offenbar, dass 9 Molecüle des ersteren und 5 M. des letzteren einen gleichen Krystallbau gestatten.

Flüssigkeiten. Maximum ihrer Dichtigkeit.

Die Frage über die Temperatur, bei welcher das Wasser seine grösste Dichtigkeit hat, ist von vielen Naturforschern behandelt worden, aus deren Versuchen sie sich nahe zu + 4° herausgestellt hat. Aber die genaue Bestimmung dieses Punkts hat grosse Schwierigkeiten. Unter den neueren Versuchen will ich erinnern an die von Stampfer (Jahresb. 1833, S. 80), welche + 3°,75 gaben, an die von Hällström, welche nach der Schlussrevision + 4°,004 gaben, und an die von

Rudberg (Jahresb. 1835, S. 101), welche + 4°,02 auswiesen. Darauf hat Despretz *) denselben Gegenstand bearbeitet, und er ist so nahe zu demselben Resultat, wie Hällström und Rudberg, gekommen, dass man den Punkt für die grösste Dichtigkeit des Wassers genau zu + 4° feststellen kann, ohne einen bemerkenswerthen Fehler zu begehen, zumal dieser Fehler doch immer zu klein ist, um selbst durch empfindliche Thermometer wahrgenommen werden zu können. Despretz hat mehrere Methoden angewandt, gibt aber das erste Stimmrecht den mit Wasser gefüllten Thermometern, die mit Quecksilber-Thermometern verglichen werden. Von 18 Versuchen, deren niedrigstes Resultat + 3°,96, und deren höchstes + 4°,02 war, deren grösste Variation also nur 0,06 von einem Centesimalgrad betrug, wurde das Mittelresultat genau zu + 4° erhalten. Er fand, dass sich das Volum des Wassers zwischen 0° und + 100° nur um 0,013 seines Volums vermehre, dass es aber während dem Maximum in einem etwas grösseren Verhältniss ausgedehnt werde. Er hat die Ausdehnung des Wassers für verschiedene Temperaturen bestimmt; das tabellarische Resultat davon ist noch nicht im Druck mitgetheilt worden.

Von der Untersuchung des Wassers ist er zu der von Salzlösungen und auch von Alkohol übergegangen. Auch hier hat er sich der, mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllten Thermometer bedient und sie mit Quecksilber-Thermometern verglichen. Die Resultate dieser Versuche sind:

---

*) Poggend. Ann. XLI, 58.

Digitized by Google

1) das Seewasser und alle Lösungen der Salze, Säuren und Alkalien in Wasser oder Spiritus haben ihr Maximum von Dichtigkeit, aber 2) dieses Maximum sinkt in einem grösseren Verhältniss, als der Erstarrungspunkt, dessen Variationen, gleichwie die der specifischen Gewichte, der Quantität des in der Flüssigkeit aufgelösten Salzes proportional sind.

Das Maximum der Dichtigkeit erhält sich bei kleineren Quantitäten der aufgelösten Substanz anfangs über dem Erstarrungspunkte, aber bei grösseren Zusätzen fällt es darunter, so dass schon 7 Procent der aufgelösten Substanz dasselbe bis zu — 12° erniedrigen können. Man kann es jedoch auch dann entdecken, wenn die Flüssigkeit in feinen Röhren einer Temperatur ausgesetzt wird, die weit unter dem Erstarrungspunkte liegt. Dabei findet man, dass es weder die löslichsten, noch die den Erstarrungspunkt am weitsten herabsenkenden sind, welche die Temperatur für die grösste Dichtigkeit am meisten erniedrigen, da z. B. Chlorkalium das Maximum der Dichtigkeit weit weniger erniedrigt, als Kochsalz. Hierbei muss jedoch in Erinnerung gebracht werden, dass schon Erman (Jahresb. 1830, S. 49) ein Maximum der Dichtigkeit der Lösungen über dem Erstarrungspunkte gefunden hatte, ohne es indessen unter diesem zu verfolgen.

Später hat Despretz *) angezeigt, dass er auch mit anderen geschmolzenen Körpern organischen Ursprungs, als Margarinsäure, Oelsäure, Stearin, Baumöl, Wallrath, Naphtalin und Pa-

*) L'Institut. № 218, p. 239.

Digitized by Google

raffin, Versuche angestellt habe, dass sie sich bis zum Erstarrungsmomente zusammenziehen und dieses noch mehr in dem Erstarrungsmomente thun, die also in flüssiger Form durchaus nicht das, den vorhergehenden Flüssigkeiten entsprechende Maximum der Dichtigkeit besitzen, gleich wie wir es von dem Quecksilber wissen.

Gasarten. Ausdehnung derselben durch Wärme.

Rudberg hat die im vorigen Jahresberichte, S. 65, angeführten wichtigen Versuche über die Ausdehnung der Luft zwischen 0° und + 100° abgeändert. Er hat nemlich die Höhe der Quecksilbersäule bestimmt, die erfordert wird, um bis zu + 100° erhitzte Luft bei demselben Volum zu erhalten, welches sie unter dem atmosphärischen Druck bei 0° hat. Das Mittel von vier Versuchen gab 0,36445 für die Ausdehnung der Luft zwischen dem Gefrirpunkte und Kochpunkte. Die Academie der Wissenschaften hat in Rücksicht des Werths des durch diese Versuche gewonnenen Resultats Hrn. Professor **Rudberg** den Lindbomschen Preis für das Jahr 1837 zuerkannt, und wird die Abhandlung über diese Versuche in Extenso in die *Vet. Acad. Handlingar* des letztverflossenen Jahrs aufnehmen.

Bemerkenswerth ist, dass **Bessel** *) aus astronomischen Beobachtungen den Fehler in dem aus älteren Versuchen abgeleiteten Ausdehnungs-Coëfficienten aufgefunden und ihn zu 0,36438 hergeleitet hat. Diese Uebereinstimmung ist bewundernswürdig, auch wenn gleich in der Luft, die von **Bessel** bestimmt wurde, die Portion Was-

*) Poggend. Ann. XLII, 175.

sergas enthalten war, welche der untern Schicht der Erde angehört.

Ausströmen der Luft durch Röhren.

Buff*) hat die im vorigen Jahresberichte, S. 69, angeführte Untersuchung durch eine Reihe von Versuchen über den Widerstand, welchen die Luft beim Ausströmen durch Oeffnungen in dünnen Wänden und kurzen cylindrischen Ansätzen erleidet, vollendet. Ich muss auf die Abhandlung selbst hinweisen, indem sie keinen kürzeren Auszug gestattet.

Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe.

Poggendorff**) hat Anweisungen und Tabellen zur Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe aus Beobachtungs-Resultaten mitgetheilt. Auch diese verdienstvolle Arbeit erlaubt keinen Auszug und kann nur in ihrer Ganzheit gebraucht werden.

Barometerskalen.

Weber***) hat für Barometer und Thermometer eine Skale beschrieben, die auch für andere Zwecke gebraucht werden kann, und welche keines Nonius bedarf. Sie ist auf dickes Spiegelglas gestochen, dessen Rückseite der ganzen Länge und halben Breite nach foliirt ist, so dass die Hälfte der Theilstriche auf der foliirten Hälfte steht. Das von der Metallfläche reflectirte Bild des Theilstrichs, welcher weiter vom Auge ist, als die Theilung auf der Vorderseite des Glases, erscheint also auf einem gewissen Abstand um so viel kürzer, als es genau, z. B. $1/16$, von der Länge des ersteren einnimmt. Das Auge kann man dann so stellen, dass, wenn die Barometerhöhe

*) Poggend. Ann. XL, 14.

**) Poggend. Ann. XLI, 449.

***) Poggend. Ann. XL, 27.

Digitized by Google

zwischen 2, auf die Vorderseite des Glases gestellten Striche fällt, das Spiegelbild auf der Rückseite statt des Nonius dient. In Betreff der Einzelnheiten muss ich auf die Abhandlung hinweisen.

Luftpumpe.

Löwenthal*) hat eine Luftpumpe mit nur einem Stiefel, jedoch mit doppelter Wirkung, beschrieben. Ihre Einrichtung kann ohne Zeichnung nicht fasslich gemacht werden. Sie hat den Vortheil, dass aller schädlicher Raum vermieden, und der Recipient völlig luftleer gemacht werden kann, weil die Ventile nicht von den Luft-Rückständen in dem Recipienten, sondern durch eine mechanische Vorrichtung geöffnet werden.

Chemie.
Theorie der Molecüle.

In den vorhergehenden Jahresberichten habe ich der Speculationen von **Persoz** erwähnt, welche dieser geschickte Naturforscher fortsetzt, indem er diejenigen Resultate mittheilt, zu welchen sie ihn zu führen scheinen. Sie beschäftigen sich mit Theilen der Chemie, zu welchen keine sichere Erfahrung reicht, und welche also nur für die Speculation zugänglich sind. Wiewohl diese, ohne streng von der Erfahrung geleitet zu werden, grossen Irrthümern unterworfen sein kann, und nach verschiedener Individualität gewöhnlich zu verschiedenen Ansichten führt, so sind solche Speculationen doch nicht ohne Werth, weil die Zukunft immer Goldkörner daraus auswäscht. **Persoz** hat folgende Propositionen zu entwickeln gesucht.

„1. Wenn ein Körper seinen Aggregations-Zustand verändert, so verliert oder bindet sein Aequivalent Wärme in einem bestimmten Quan-

---

*) Poggend. Ann. XLI, 442.

Digitized by Google

titäts-Verhältniss. Dieses Verhältniss kann entweder für alle Aequivalente gleich sein, oder es beträgt davon Multipla nach ganzen Zahlen.

2. Unter übrigens gleichen Umständen verhält sich die Zeit, welche zur Verflüchtigung von flüchtigen Körpern nöthig ist, umgekehrt wie deren Atomgewichte, dividirt durch 2 oder 4.

3. Die Schmelzbarkeit der Salze in der Wärme steht im Verhältniss zu ihrer Löslichkeit in Wasser.

4. Die Schmelzbarkeit und Löslichkeit der Körper stehen in einem einfachen Verhältniss zu der Anzahl von Molecülen, die deren Aequivalent ausmachen.

5. Wenn mehrere Körper in verschiedenen Verhältnissen zu einer Reihe von Verbindungen verbunden werden können, so kann es der Fall sein, das der Körper, welcher in multiplen Aequivalenten in dieselben eingeht, bei dem Maximum der Multipla eine ungleiche Quantität von gebundener Wärme enthält. Zu dieser Proposition kann man nicht anders gelangen, als durch eine solche Molecular-Theorie, nach welcher die Schwefelsäure und Salpetersäure nicht als $S + 3O$ und $2N + 5O$ betrachtet werden, sondern als zusammen gesetzte Radicale von SO^2 und N^2O^4 enthaltend, welche sich in gasförmigem Zustande mit ihrem halben Volum Sauerstoffgas verbinden.

6. Ein Körper, der ungleichen Temperaturgraden ausgesetzt wird, kann, auch wenn er nicht seine feste Form verliert, sowohl in seinen chemischen als in seinen physikalischen Eigenschaften verändert werden.

7. Unter gleichen Bildungsbedingungen haben die zusammengesetzten Körper, welche dabei er-

Digitized by Google

zeugt werden, dieselbe Molecular-Zusammensetzung und vergleichbare chemische Eigenschaften.

8. Zwischen den Elementen zusammen gesetzter unorganischer und organischer Körper existirt ein so einfaches Verhältniss, dass man die Volumina dieser Elemente mit einer der Zahlen von folgenden 2 Progressionen repräsentiren kann:

$= 1 : 2 : 4 : 8 : 16 : 32.$

$= 3 : 6 : 12 : 24 : 48,$

aber die Körper der letzteren Reihe können vielleicht nichts anderes sein, als Produkte von Verbindungen von 2, der ersteren Reihe angehörigen Körpern, denn

1 Vol. *R.* : 2 Vol. *A.*
2 Vol. *R.* : 4 Vol. *A.*

= 3 Vol. *R.* : 6 Vol. *A.*

9. Wenn zwei oder mehrere Körper sich berühren und auf einander einwirken, so gehören die neuen Körper, welche dann entstehen, zu einer von diesen Reihen.

10. Wenn die grünen Theile der Pflanzen die Kohlensäure zersetzen und Sauerstoffgas entwickeln, so entstehen nicht Kohle und Sauerstoff, sondern Kohlenoxyd und Sauerstoff.

11. Wenn unter organischen Verbindungen ein Körper durch die Einwirkung eines anderen, aus der einen von den in № 8 aufgestellten Reihen zu der anderen übergeht, oder, wenn er in derselben Reihe bleibt, aber mehr als ein Aequivalent von seinen Elementen verloren hat, so kann der so veränderte Körper in den meisten Fällen nicht wieder zu dem zurückgehen, was er vorher war, oder keine einzige der Verbindungen veranlassen, die sich davon in seinem ersten Zu-

Digitized by Google

stande herleiten lassen. So kann Alkohol nicht wieder zu Zucker zurückgehen, Aethyloxyd nicht zu Alkohol, Benzoësäure nicht zu Benzoylwasserstoff, und aus Aethyloxyd darf man nicht Chloral erhalten können.

12. Organische Säuren, die keinen Stickstoff enthalten, scheinen beinahe alle von einem Kohlenwasserstoff gebildet zu sein, oder auch von einer Verbindung zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd, deren Elemente dann immer noch von den in № 8 angeführten Reihen verbunden sind, und welche überdem 1 Aequivalent Kohlensäure oder 1 Aeq. Wasser aufnehmen kann. Ausserdem kann in dem Kohlenwasserstoff eine Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten durch eine gleiche Anzahl von Kohlenoxyd-Aequivalenten ersetzt werden.

13. Die eigenthümlichen Säuren, welche Sauerstoffsäuren mit organischen Körpern verbunden enthalten, werden alle von dem einfachen Kohlenwasserstoff repräsentirt, der ihre Bildung veranlasste (allein, oder Kohlenoxyd enthaltend), von welchem jedoch 1 Aequivalent (d. h. ein Doppelatom) Wasserstoff weggegangen und durch ein Aequivalent Radical zu der zusammen gesetzten Säure, welche keine Reduction erlitten hat, ersetzt worden ist.

14. Die Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, sind den Amiden entsprechende Verbindungen.

15. Dadurch, dass das Wasser durch die Gegenwart gewisser organischer Körper, unter Bildung von bestimmten neuen Verbindungen, zersetzt wird, darf man nicht auf die Idee gebracht

Digitized by Google

werden, dass diese Einwirkung des organischen Körpers auf das Wasser mit dem zersetzenden Einfluss des elektrischen Stroms darauf verglichen werden kann."

Die factischen Gründe, auf die sich diese Propositionen stützen, sind noch nicht mitgetheilt worden; sie können also nicht kritisch beurtheilt werden, wenn auch die factischen Gründe in den meisten Fällen errathen werden können. So, wie sie jetzt ohne Motive dastehen, enthalten sie viel schon vorher als richtig oder höchst wahrscheinlich Angenommenes, und Vieles, was paradox aussieht, wie z. B. das Verhältniss der Verdunstungszeit zu dem Atomgewicht der verdunstenden Körper. Man vergleiche z. B. Wasser mit Brom, Schwefelkohlenstoff oder Aether, und das Verhältniss zwischen der Löslichkeit und Schmelzbarkeit der Salze; man vergleiche z. B. Chlorsilber mit Chlorkalium in Rücksicht ihrer Löslichkeit im Wasser, und die abweichenden Verhältnisse anderer Körper in Betreff ihrer Löslichkeit in anderen Verhältnissen. Ein Naturgesetz muss für alle Fälle gelten; hat es Ausnahmen, so beweisen diese, dass es unrichtig ist. Vergleicht man die achte Propositions-Reihe mit allen Postulaten der 12ten Proposition, so zeigen sich in dieser eine Menge künstlicher Vorbehalte, unter welchen das Gesetz der achten Proposition erst verfolgt werden kann, und unter diesen ist das nicht am wenigsten Anmerkungswerthe, ein Aequivalent Kohlenoxyd, zur buchstäblichen Erfüllung des Gesetzes, für 1 Aequivalent Wasserstoff gelten zu lassen. — Die 13te Proposition gründet sich auf unrichtige Thatsachen. Versuche

über die Naphtalin-Schwefelsäuren, welche ich weiter unten mittheilen werde, zeigen, dass diese Proposition in Rücksicht auf den Austausch von 1 Aequivalent Wasser gegen die Bestandtheile der Säure ungegründet ist.

Stöchiometrie. Ueber die Aequivalent-Gewichte der Körper ist von Kühn *) eine Arbeit herausgekommen, die gewiss nicht aus dem Grunde hier erwähnt zu werden verdiente, dass sie auf irgend eine Weise zum Fortschreiten der Wissenschaft beigetragen habe, die ich aber auch nicht übergehen zu dürfen glaube, da sie eine Kritik meiner Versuche über die Atomgewichte der einfachen Körper, und der Ansichten, welche ich in meinem Lehrbuche über die chemischen Proportionen aufgestellt habe, zum Gegenstande hat. Dass eine solche Prüfung gemacht werde, ist eine nützliche und selbst wichtige Sache. Die ersten Schritte, welche auf einer neu eröffneten Bahn gethan werden, geschehen mit Unsicherheit, und die Zukunft zeigt oft, dass man einen unrichtigen Weg zum Ziele genommen hat. Der, welcher keinen anderen Zweck hat, als die Ausforschung der Wahrheit, freut sich wenn diese gefunden wird, auch wenn nicht ihm selbst es glückte. Wer aber einen Anderen lehren will, richtige Wege zu gehen, der muss sie selbst kennen und beweisen, dass er sie kenne; denn sonst wird er keines Anderen Führer. Das Folgende mag zeigen, in wie weit Kühn diese Bedingungen erfüllt hat. Kühn kündigt in der Vorrede zu seiner Arbeit, S. XI, an, dass diese eine gegen

*) Lehrbuch der Stöchiometrie von Dr. O. B. Kühn. Leipzig 1837.

Digitized by Google

mich gerichtete Polemik sei (worunter verstanden wird, dass sie anstössige Ausdrücke enthalte), dass sie bezwecke, mich wenigstens an einer verwundbaren Stelle zu verletzen; er sieht voraus, dass die Wirkung davon für die Arbeit unvortheilhaft ausfallen werde und beklagt dies; um aber anders zu handeln (d. h. ruhig, zurückhaltend und ohne Verachtung desjenigen, welcher, wie es von ihm zu vermuthen ist, die Wahrheit zu seinem Endzweck hat), würde er sich zu einen anderen Menschen gemacht haben. Eine einzige Stelle mag genügen, um zu zeigen, wie Kühn zu seinem Ziel geht. Nach Anführung einer Aeusserung von mir, fügt er S. 33 hinzu: „Die Erklärung fällt nemlich nach Berzelius mit derjenigen zusammen, welche nöthig ist, um die, seine Theorie perhorrescirenden, Verhältnisse der Gase und Dämpfe zusammen gesetzter Körper nicht ohne Scheingefecht in die Hände des Gegners fallen zu lassen. Man wird nicht meinen, dass die Sätze Berzelius's Schritt vor Schritt hier zu widerlegen seien: was wäre es für ein Verdienst, die blossen Ideen eines Einzelnen, die ohne Gründe vorgetragen sind, zu bekämpfen." Nachdem er erklärt, wie meine Arbeit über die chemischen Proportionen nichts anderes, als eine Masse von Inconsequenzen und Widersprüchen wäre, fügt er hinzu, dass dies eine Excursion gewesen sei, „welche schuldige Hochachtung gegen Berzelius gebot." Die Hauptzüge in der Arbeit sind: zu erklären, dass die Idee über untheilbare Atome ungereimt sei, dass die Ansichten der elektrochemischen Theorie ganz grundlos seien, dass die Körper sich verbänden nach Mischungsgewichten, die nichts verhindert

Digitized by Google

in Brüchen zu berechnen, und dass folglich die Meinung über die Verbindungen des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, u. s. w., zu 2 Atomen Radical mit 1 oder mehreren Atomen Sauerstoff eine ganz grundlose Erdichtung sei. Kühn hat nicht selbst durch Versuche richtigere Atomzahlen bestimmt. Er hat sich zu seinen Berechnungen derselben Versuche bedient, wie ich, und hat dabei, wenn es sich auf irgend eine Weise machen liess, als Hauptresultat ein anderes angewandt, als was ich für ein solches gehalten habe, oder er hat Mittelresultate gezogen mit Anwendung von Versuchen, denen ich das Entscheidungs-Recht verweigerte, aus Gründen, von denen ich bei ihrer Beschreibung Rechenschaft gegeben habe, und auf diese Weise ist er zu kleinen Verschiedenheiten in den Zahlen gekommen. Aus einem ähnlichen Motiv nimmt er das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit. In verschiedenen Fällen, wo die Erfahrung keinen Leitfaden für die sichere Bestimmung der Atomenanzahl des Radicals gegeben hat, und wo ich von zwei Wahrscheinlichkeiten die eine vorziehe, hat er immer die angenommen, welche ich nicht gewählt habe, mit vielen Beweisen, wie ich mich immer irre. Bei der Frage über die Anzahl von einfachen Atomen in der Zusammensetzung der Kieselsäure hat er die Zusammensetzung der meisten der natürlichen Silicate durchgegangen, und hat auf 20 Seiten bewiesen, dass die Kieselsäure aus 2 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Radical bestehe. Möge dies hinreichen, von der Tendenz dieser Arbeit einen Begriff zu geben. — War damit beabsichtigt, den zu verletzen, gegen welchen sie gerichtet wurde,

so hat sie ihn gänzlich verfehlt. Ich bedauere, dass ein Mann, der sein Leben den Wissenschaften widmet, sich in dem, was er für recht und wahr hält, so irren kann über die Art, wie verschiedene Meinungen ausgewechselt werden sollen; ich habe seine Arbeit mit ungefähr demselben Gefühl durchgelesen, welches man bei dem Anblick eines zerbrechlichen Instruments hat, das in Gefahr steht, von harten und ungeschickten Händen zerbrochen zu werden.

Metalloïde und deren Verbindungen unter sich.

Wasserstoff. Ammoniakgehalt in destillirtem Wasser.

Hünefeld *) hat die Chemiker auf eine Einmischung im destillirten Wasser, die bis jetzt unbemerkt geblieben ist, und wahrscheinlich öfter darin vorkommt, als man glaubt, aufmerksam gemacht. Diese ist kohlensaures Ammoniak. Ist man zur Bereitung des destillirten Wassers genöthigt, das Wasser aus gegrabenen Brunnen anzuwenden, so besitzt das destillirte Wasser, wie man längst bemerkt hatte, besonders im Anfange der Destillation, die Eigenschaft, durch eine Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd stark getrübt zu werden. Diese Trübung hat man einem Gehalt von freier Kohlensäure zugeschrieben, aber es ist viel wahrscheinlicher, dass sie von der Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak herrührte. Die meisten Brunnen in Städten und grossen Dörfern enthalten salpetersaure Salze, entstanden aus animalischen Ueberresten, welche in der oberen Erdrinde verwesen und deren lösliche Produkte sich mit dem Meteor-Wasser allmälig in die Erdschicht senken, und das Wasser, welches sich in den hierin gegrabenen Brunnen ansammelt, ver-

*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 425—435.

Digitized by Google

unreinigen. Unter diesen löslichen Produkten befindet sich eine kleine Portion von salpetersaurem Ammoniak, welches durch die in dem Wasser vorkommende zweifach kohlensaure Kalkerde bei der Destillation zersetzt wird, und mit dem Wasser übergeht. **Hünefeld** hat dargelegt, dass dieses mit dem destillirten Wasser der Fall sei, welches aus dem Brunnenwasser in und um Greifswald erhalten wird. Es ist also nothwendig, das zuerst übergehende Wasser auf einen Gehalt von diesem Salz genau zu untersuchen, weil dieses am Meisten davon enthält. Man vermischt das Wasser mit einem Tropfen Salzsäure und verdunstet es im Wasserbade zur Trockne, wobei der leicht erkennbare Salmiak zurückbleibt.

Hygrometer. **Peltier** *) hat vorgeschlagen, als psychometrisches Instrument **Nobili's** Thermoscop aus einigen thermoëlektrischen Paaren anzuwenden, dessen unterer Kreis von Juncturen auf einer Unterlage ruht, die die Temperatur der Luft hat, während der obere eine flache Metallschale von Platin oder auch Silber trägt, worin Wasser verdunstet. Das Instrument soll so empfindlich sein, dass die Skale für die Magnetnadel bei trockner Witterung leicht unzureichend wird. Der Vorschlag verdient alle Aufmerksamkeit.

Grundeis. Im Jahresbericht 1831, S. 78 ist von dem paradoxen Phänomen die Rede gewesen, dass in sehr kalten Wintern auf dem Boden grösserer Wasserzüge oft Eis gebildet werde. Dieses Eis hat den Namen Bodeneis oder Grundeis erhalten. Die darüber gegebenen Erklärungen waren immer

---

*) L'Institut, № 211. 171.

noch in einem Punkt darin hinkend, dass die Beschaffenheit dieses Eises nicht mit der von anderem Eis gleich ist. Es bildet nemlich eine poröse Masse, von eigenthümlichem Ansehen, die sich unter dem Microscop als aus feinen und kurzen Nadeln zusammengewebt zeigt. Gay-Lussac *) hat darüber folgende Erklärung gegeben, die ich in der Kürze mittheile: In schnell fliessendem Wasser kann die Temperatur bei starker Kälte unter 0° fallen, während der Bewegung kann das Wasser nicht anders, als einer gestörten Salzlösung ähnlich krystallisiren. Von diesen feinen Krystallen schwimmen dann zusammengewebte Massen auf den Flüssen, sie nehmen oft eine noch niedrigere Temperatur an, als das völlig Flüssige, und wenn kleinere Theile davon durch die Strombewegung auf dem Boden gerissen werden und auf Steine, Wassergräser und dergleichen Gegenstände treffen, so erstarrt das Wasser zwischen diesem und dem porösen Eise, welches dem unter 0° abgekühlten Wasser als Krystallisationskern dient, wobei das Eis sich auf dem Boden ausbreitet. Diese Erklärung scheint alle, dem Phänomen angehörige Umstände zu umfassen.

Stickstoff. Salpetrige Säure.

Schönbein **) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die salpetrige Säure durch Wasser nicht sogleich in Stickoxydgas und Salpetersäure zersetzt werde, wieviel Wasser man auch zusetze. Hat man der Entwickelung von Stickoxydgas ihr Ende erreichen lassen, so treiben feste Körper und Pulver neue Portionen davon ganz auf dieselbe Weise aus,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LIII, 359.
**) Poggend. Ann. XL, 382.

wie sie z. B. Kohlensäuregas aus Wasser und Wein austreiben, und am Ende bleibt dennoch viel zurück, welches erst durch Kochen ausgetrieben werden kann. Da die salpetrige Säure als eine mit Basen verbindbare Säure, $\ddot{N}$, nicht als eine Auflösung von Stickoxydgas in Salpetersäure betrachtet werden kann, so ist dieser Einfluss von festen Körpern, die keinen ihrer Bestandtheile aufnehmen, ein neues Beispiel von katalytischem Einfluss.

Schwefelblumen.

Fritzsche *) hat gezeigt, dass der Schwefel in den Schwefelblumen keine Krystalle bildet, sondern ein Gewebe von Kügelchen ist, deren Durchmesser $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{200}$ Linie beträgt. Auf folgende Weise hat er darzulegen gesucht, dass sie ein im zähen Zustande erstarrter Schwefel sind. Als er das Gas von kochendem Schwefel in die Luft ausblasen, das Verdichtete auf eine trockne und reine Glasscheibe fallen liess, und diese nach einer Weile unter einem zusammengesetzten Microscop betrachtete, so fand er sie mit durchscheinenden, weichen und an den Fingern klebenden Kügelchen besäet. Beim langsamen Abkühlen in der Ruhe und im Dunkeln erstarrten sie ohne Veränderung, aber im Licht und durch Erschütterung nahmen sie Krystallform an, wobei das Rhombenoctaëder sehr erkennbar war. Wurden mit einer Nadel mehrere Striche über die Oberfläche gezogen, so umgaben sich diese Striche mit Krystallen. Oel beschleunigte die Krystallisation und vereinigte den Schwefel in grössere Krystalle. Auch wenn Oel auf den erstarrenden Schwefel

*) Poggend. Ann. XLII, 453.

gegossen wird, bilden sich feine Krystalle in dem Oel. Auch der auf nassem Wege gefällte Schwefel ist in dem Zustande der Schwefelblumen.

Schweflige Säure.

Marchand *) hat folgende einfache Bereitung des schwefligsauren Gases angegeben, die sich durch wenig Kosten und ein reines Produkt auszeichnet. Man vermischt 3 Theile Schwefel mit 1 Theil Kupferoxyd, legt das Gemenge in eine, an einem Ende zugeblasene Glasröhre von nicht allzu weitem Durchmesser, und schüttet oben auf eine halb so grosse Schicht von reinem Kupferoxyd. Man verfährt dann wie bei Verbrennungen zu organischen Analysen. Zuerst wird das nach vorne liegende Kupferoxyd bis zum Glühen erhitzt und hierauf die Erhitzung nach hinten fortgesetzt, so lange noch Gas kommt. Hat man die Masse vorher nicht getrocknet, so leitet man das Gas durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Schwefelwasserstoff wird nicht entwickelt, und der Schwefel, welcher gasförmig dem Gas folgt, wird durch das glühende Oxyd in schweflige Säure verwandelt. Diese Methode verdient Vorzüge vor den gewöhnlichen, mit Schwefel und Braunstein, oder mit Schwefelsäure worin Quecksilber oder Kupfer aufgelöst wird. Zur Sättigung von Alkalien mit schwefliger Säure hat jedoch Knezaureck's Methode, nach welcher Kohle mit Schwefelsäure erhitzt wird, Vorzüge wegen der ungewöhnlichen Menge von schwefliger Säure, die erhalten wird, zwar gemengt mit Kohlensäuregas, welches letztere aber die Sättigung nicht verhindert.

Schwefelstickstoff.

Soubeiran hat den Schwefelstickstoff hervor-

*) Poggend. Ann. XLII, 144.

gebracht und beschrieben, einen Körper, welchen vor ihm Gregory (Jahresb. 1837, S. 70) jedoch nicht mit Sicherheit gefunden zu haben glaubte. Zufolge Soubeiran's Versuchen ist Gregory's Praeparat nur Schwefel, mit ein wenig Schwefelstickstoff verunreinigt, gewesen. Was die Bereitung und Eigenschaften dieses neuen Körpers betrifft, so muss ich die Beschreibung davon weiter unten auf die Salze verschieben, wo ich der Verbindungen von Ammoniak mit Chlorschwefel erwähnen werde. So viel kann vorläufig angeführt werden, dass er aus NS^2 besteht, und ein Sulfid ist.

Phosphor. Verbindungen desselben mit Sauerstoff.

Im Jahresbericht 1834, S. 69 erwähnte ich der Untersuchungen, welche über die Natur des weissen Ueberzugs, der sich auf lange im Wasser verwahrten Phosphor bildet, angestellt worden sind. Pelouze hatte gefunden, dass er aus 4 Atomen Phosphor und 1 Atom Wasser bestehe, während ihn Rose nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume als reinen, wasserfreien Phosphor erkannte. Beide konnten Recht haben, weil, wenn eine Verbindung von Phosphor mit Wasser existirt, gleichwie von Chlor mit Wasser, diese Verbindung im luftleeren Raum ihr Wasser verloren, und eine dem Ansehen nach unveränderte Masse zurückgelassen hat. Mulder*) hat darüber eine andere Ansicht. Er hatte gefunden, dass weisse Phosphorstangen, auf welchen das Wasser erneuert wurde, in einigen Tagen im zerstreuten Lichte, dem sie jedoch auch mit dem alten Wasser ausgesetzt gewesen waren,

*) Journ. de Pharmacie, XXIII, 20.

Digitized by Google

roth wurden, dass aber sowohl ihre rothe Farbe, als auch die Farbe des auf die gewöhnliche Weise erhaltenen rothen Phosphoroxyds, durch Phosphorwasserstoff, womit er das Wasser sättigte, weggenommen wurde, so dass die weisse Farbe wieder kam. Mulder vermuthete nun, dass der weisse Phosphor eine Verbindung von Phosphorwasserstoff mit rothem Phosphoroxyd wäre, was wieder auf dasselbe hinaus kommt, wie eine Verbindung von Wasser mit Phosphor. Ueber diesen Körper bleibt also immer noch zu erforschen: ist er eine Verbindung von Phosphor mit Wasser, welches im luftleeren Raum davon abdunstet? kann er als eine Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Phosphoroxyd betrachtet werden? oder ist er nur Phosphor in einer anderen Modification, entsprechend einem der Zustände, in welchen der Phosphor ungleich beschaffene Phosphorsäuren bildet?

Phosphoroxyd und phosphorsaures Phosphoroxyd.

Im Jahresbericht 1837, S. 76, führte ich einige besonders interessante Versuche über eine neue Verbindung von Wasserstoff mit Phosphor von Leverrier an. Derselbe Chemiker*) hat seine Versuche über die Verhältnisse des Phosphors fortgesetzt, die Eigenschaften des Phosphoroxyds genauer beschrieben, und daran die Fähigkeit entdeckt, sich nicht nur mit Basen, sondern auch mit Phosphorsäure zu verbinden. Die Versuche verrathen viel Scharfsinn und sind mit besonderer Deutlichkeit beschrieben.

In einem Glaskolben von 38 bis 40 Dec. Cubikzoll Inhalt, und mit einem Hals von 4 Zoll

*) Ann. de Ch. et de Phys. LV, p. 257.

Digitized by Google

Länge und 1 Zoll Weite (die bestimmte Form des Gefässes hat auf das vollständigere Gelingen der Operation Einfluss), wird Phosphorsuperchlorür (PCl^3) gegossen und in dieses wohl abgetrocknete Phosphorstückchen von ½ Gran geworfen, bis auf dem Boden eine Schicht von ⁴⁄₅ Zoll Dicke liegt, und dann noch ein wenig mehr Phosphorsuperchlorür oben auf gegossen; der Phosphor wird aufgelöst und in flüssiger Form dem Zutritt der Luft dargeboten, was 24 Stunden lang ungehindert unterhalten wird. Um 2 Grammen Phosphoroxyd zu bekommen, sind jedoch 8 bis 10 auf diese Weise vorgerichtete Kolben erforderlich. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Oberfläche mit einer weissen Kruste von Unterphosphorsäure (*acide phosphatique*) bedeckt, und der Boden des Kolbens unter dem noch nicht oxydirten Theil des Phosphors mit einer gelben Rinde von phosphorsaurem Phosphoroxyd überzogen. Man decanthirt den Chlorphosphor in einen anderen Kolben, nimmt die zurückgebliebenen, gewöhnlich in der gelben Rinde befestigten Phosphorstücke einzeln heraus und bringt sie in reines kaltes Wasser. Dasselbe macht man mit der abgelösten gelben Rinde. Das Wasser löst dabei Phosphorsäure, Unterphosphorsäure und phosphorsaures Phosphoroxyd, und bekommt davon eine gelbe Farbe, die dem letzteren angehört. Die von dem ungelösten Phosphor abfiltrirte Flüssigkeit wird bis + 80° erhitzt, dabei trübt sich dieselbe, Phosphorsäure und Phosphoroxyd werden abgeschieden, und ein Hydrat des letzteren fällt ziemlich schwer zu Boden, welches man auf einem Filtrum mit warmem Wasser abwäscht, dann in ein

Digitized by Google

Porcellangefäss absprützt, nachdem es sich darin niedergesetzt hat das Wasser abgiesst und den Rückstand im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknet. Hierbei geht nicht nur das mechanisch eingesogene Wasser, sondern auch das Hydratwasser weg, während das reine Oxyd in Gestalt von rothen Körnern, von denen einige ein krystallinisches Ansehen haben, zurückbleibt. Leverrier behauptet, dass, wenn das Vacuum so gut werde, dass das Wasser gefriere, bevor es verdunsten könne, und die Schale dann herausgenommen werde, das Hydrat sein Wasser verloren habe, aber nach dem Aufthauen des Eises seine feinere Pulverform und gelbe Farbe behalte. — Genaue und zweckmässig angestellte Versuche haben dargelegt, dass das Phosphoroxyd in diesem Zustande keine Spur von Chlor oder Wasserstoff enthält. Um die Zusammensetzung des Oxyds zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure oxydirt, mit einer gewogenen Menge Bleioxyd vermischt, damit eingetrocknet und geglüht. Das Bleioxyd hielt die Phosphorsäure zurück, der Unterschied im Gewicht von dieser und dem angewandten Oxyd zeigte, wie viel das Oxyd bei der Verwandlung in Säure zugenommen hatte, und dies entsprach $4P + O = P^2O$, d. h. es enthält bei derselben Menge Phosphor halb so viel Sauerstoff, als die unterphosphorige Säure.

Das Phosphoroxyd ist in Körnern roth, als feines Pulver gelb, ohne Geruch und Geschmack, schwerer als Wasser und so wohl in diesem, wie in Alkohol und Aether unlöslich. Es kann in trockener Luft, selbst in Sauerstoffgas aufbewahrt

Digitized by Google

werden. In feuchter Luft wird es auf Kosten des Wassergases langsam oxydirt, und riecht dann schwach nach Phosphorwasserstoffgas. Unter keiner Bedingung leuchtet es im Dunkeln. Im luftleeren Raume oder in Gasarten, die es nicht oxydiren können, erträgt es + 300° ohne eine andere Veränderung zu erleiden, als tiefer roth zu werden. Aber ein wenig über den Siedepunkt des Quecksilbers wird es in Phosphor, welcher überdestillirt, und in vollkommen weiss zurückbleibende Phosphorsäure zersetzt. Auch an der Luft entzündet es sich nicht eher, als bis es anfängt in Phosphor und Phosphorsäure zersetzt zu werden. Durch Chlor wird es in Phosphorsuperchlorid und Phosphorsäure verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit in der Wärme schweflige Säure. Salpetersäure verwandelt es in Phosphorsäure. Salzsäure wirkt darauf weder in Gasform noch in seiner concentrirten Auflösung in Wasser. Von Eisenoxydsalzen wird es zu Phosphorsäure oxydirt, die sich mit dem Eisenoxydul verbindet. Mit chlorsaurem Kali detonirt es so leicht, dass die Vermengung damit äusserst gefährlich ist.

Der rothe Körper, welcher durch Verbrennen des Phosphors an der Luft oder beim Einleiten von Sauerstoffgas auf geschmolzenen Phosphor in kochendem Wasser erhalten wird, ist dasselbe Oxyd; der darin enthaltene überschüssige Phosphor kann daraus mit Phosphorsuperchlorür ausgezogen werden. Durch die Erhitzung hat es die Fähigkeit verloren, sich mit Wasser und Basen zu verbinden; dasselbe gilt auch für das auf die vorhergehende Weise bereitete Oxyd nach der Erhitzung bis zu + 300°.

Digitized by Google

Das Hydrat besteht aus 1 Atom Phosphoroxyd und 2 Atomen Wasser. Der Wassergehalt ist schwierig zu bestimmen, weil er so leicht beim Trocknen fortgeht. Durch Waschen mit wasserfreiem Alkohol wurde es von Wasser, und durch Waschen mit reinem Aether wieder von Alkohol befreit. Noch von Aether durchtränkt wurde es in einem Strom von trocknem Wasserstoffgase erhitzt, der Aether und das Wasser in ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr getrieben, und der Aether daraus durch einen fortfahrenden Strom Wasserstoffgas weggeführt. Eine Temperatur von $+40^0$ bis 50^0 reicht völlig hin, um es von seinem Wasser zu trennen. Im Wasser behält es auch bei $+100^0$ seinen Wassergehalt, und erst nach 48stündigem Kochen war er theilweise ausgetrieben. Dabei hatte sich ein wenig Phosphorsäure in der Flüssigkeit gebildet. Das Hydrat kann noch so lange gewaschen werden, ohne die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, zu verlieren. Im Wasser ist es in geringem Grade löslich. Diese Lösung wird durch ein eingetropftes Kupferoxydsalz dunkel. Wird es unter Wasser unmittelbar dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird es zersetzt, und dabei bilden sich Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas.

Die Eigenschaft dieses Körpers, Lackmus zu röthen, deutet darauf, dass er den Charakter einer Säure habe. Er verbindet sich mit Basen. Wird das Hydrat oder das nicht stark erhitzte Oxyd mit einer Lösung von Kali, Natron oder Ammoniak übergossen, so werden sie schwarz, und diese schwarze Farbe gehört einer Verbindung des Alkalis mit dem Phosphoroxyde an.

Digitized by Google

Säuren ziehen daraus das Alkali aus und stellen die gelbe Farbe wieder her. Dieses Verhalten unterscheidet es von dem festen Phosphorwasserstoff, dem es sonst in Betreff der Farbe ähnlich ist, aber dieser behält seine Farbe bei der Behandlung mit Alkali. Das Phosphoroxydulkali ist in geringer Menge im Wasser auflöslich, und diese Auflösung schwärzt die Lösung eines Kupferoxydsalzes stark. Durch das Hinzukommen von Wasser werden diese Verbindungen schnell verändert, es entwickelt sich fast reines Wasserstoffgas, während phosphorsaures Alkali gebildet wird. War das Alkali im hinreichenden Ueberschuss vorhanden, so verschwindet die schwarze Verbindung gänzlich; war sie aber neutral, so wird von dem Oxyd so viel zerstört, dass das Alkali in phosphorsaures Salz verwandelt wird, und der Rest des Oxyds in Gestalt von Hydrat übrigbleibt. Das Phosphoroxyd verbindet sich mit trocknem Ammoniakgas. 100 Theile Oxyd absorbiren 4,8 bis 4,9 Theile Ammoniak, was 5 Atome Oxyd auf 1 Doppelatom Ammoniak ausmacht. In trockner Luft geht ein Theil Ammoniak wieder weg, während ein anderer so gebunden bleibt, dass er selbst nicht von schwachen Säuren ausgezogen wird: ein Umstand, der nicht stattfindet, wenn das Oxyd auf nassem Wege mit Ammoniak verbunden wird. Um daraus das Ammoniak auszuziehen und dem Oxyd seine Farbe wieder zu geben, muss Schwefelsäure oder Salzsäure angewandt werden. Leverrier hat nicht untersucht, ob bei der Absorption des Ammoniaks Stickgas entwickelt wird; die Verbindung kann vielleicht aus phosphorsaurem Ammoniumoxyd und Phosphoramid

bestehen, welches kräftigere Säure erfordert, um in Oxydhydrat und Ammoniak verwandelt zu werden.

Mit Kali bildet es eine lösliche Verbindung, die erhalten wird, wenn man Phosphoroxyd zu einer schwachen Lösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol setzt (in einer concentrirten Lösung wird das Oxyd unter Entwickelung von Wasserstoffgas sogleich zersetzt), worin es sich mit einer stark rothen Farbe auflöst. Setzt man mehr Oxyd hinzu, als zur Sättigung des Kalis bis auf diesen Grad nöthig ist, so wird das Zugesetzte ungelöst und schwarz, und man kann auf diese Weise mit hinreichend zugesetztem Oxyd alles aufgelöste Kalisalz ausfällen. Wird das aufgelöste Kalisalz in verdünnte Schwefelsäure getropft, so fällt Phosphoroxydhydrat nieder. Keins von diesen Salzen konnte in trockner Gestalt erhalten werden; es ist dies nicht ohne Zersetzung möglich. Baryt- und Kalkwasser geben auch schwarze Verbindungen mit dem Oxyd. Leicht reducirbare Basen und deren Salze, z. B. von Kupfer und Silber, werden so wohl auf trocknem als auf nassem Wege durch die reducirende Wirkung des Oxyds zersetzt.

Fast sollte man glauben, dass es Leverrier geglückt sei, diese schwache Säure auch mit Aethyloxyd zu verbinden.

Als aus dem, von Phosphor mittelst Sauerstoff in warmem Wasser hervorgebrachten Oxyde der freie Phosphor mit Aether ausgekocht wurde, so blieb ein dunkles pommeranzengelbes Pulver, welches nicht von einer kohlehaltigen Verbindung zu befreien war, von der, wenn es in erhöhter Temperatur zersetzt wurde, Kohle mit Phosphor-

Digitized by Google

säure zurückblieb. Es enthielt 90,3 Procent Phosphoroxyd und 9,7 Procent Aetherbestandtheile. Wäre es eine Verbindung von 1 Atom Phosphoroxyd und 1 Atom Aethyloxyd, so müsste es aus 90,42 von dem ersteren und 9, 58 von dem letzteren bestehen. Es kann sehr lange mit Wasser gekocht werden, ohne dass es sich zersetzt. Im trocknendem Zustande bildet es Wolken, die im Dunkeln schwach leuchten. Trocken entstehen sie erst bei + 150°, mit Verbreitung des Geruchs nach Phosphorwasserstoffgas, aber es entzündet sich dabei nicht in der Luft, wiewohl es allmälig sauer wird und ein Gemenge von Kohle und einer rothen Substanz zurücklässt. Bei stärkerer Erhitzung entzündet es sich mit Flamme, und hinterlässt kohlehaltige Phosphorsäure. Auch scheidet gasförmiges Chlor daraus Kohle ab. Es löst sich in Salpetersäure und verbindet sich mit Alkali. Leverrier hat nicht versucht, ob dabei Alkohol abgeschieden werde.

Die Bereitung des phosphorsauren Phosphoroxyds aus dem vorhin erwähnten Gemenge desselben mit Phosphorsuperchlorür und Phosphor erfordert, dass die Masse von Anfang an nicht mit Wasser behandelt werde. Nach dem Decanthiren des Chlorphosphors wird der Rückstand mit Aether gewaschen, um den grössten Theil der freien Säuren wegzunehmen. Darauf wird die gelbe Verbindung in wenigem, wasserfreiem Alkohol aufgelöst, der den Phosphor zurücklässt. Die filtrirte Lösung wird darauf mit Aether vermischt, der aus dem Alkohol das phosphorsaure Oxyd fällt, welches mit Aether gewaschen wird. Durch neue Auflösung im Alkohol und Fällung

daraus mit Aether, wird es vollkommen rein erhalten. Der Aether wird davon im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet. Es ist nun eine pommeranzengelbe Masse, die sich leicht zu Pulver reiben lässt, geruchlos ist und wenig Geschmack besitzt. Von Alkohol und Wasser wird es mit gelber Farbe aufgelöst. Die Lösung im Wasser wird innerhalb einiger Tage unter Absetzung von Phosphoroxyd zersetzt, und sogleich, wenn sie, wie wir vorher gesehen haben, bis zu $+ 80^0$ erhitzt wird. In offener Luft zieht sie allmälig Feuchtigkeit an und verwandelt sich in ein Gemisch von wasserhaltiger Phosphorsäure und Phosphoroxyd. Wird die mit Wasser frisch bereitete Lösung mit Alkali vermischt, so färbt sie sich braun, ohne gefällt zu werden, wahrscheinlich wird ein Doppelsalz der Phosphorsäure und des Phosphoroxyds mit Alkali gebildet. Wird aber das Gemisch erwärmt, so fällt Phosphoroxyd-Alkali nieder. Die Analyse ergab, dass die Phosphorsäure 4 mal so viel Sauerstoff enthält, als das Oxyd $= 5P^2O + 4PO^5$. Dies Verhältniss ist nicht sehr warscheinlich; aber Leverrier fand immer, dass, sobald Aether zur Abscheidung der Verbindung angewandt worden war, sie eine Portion davon enthielt, die nicht abgeschieden werden konnte, und hält es für möglich, dass diese Verbindung die Ursache der Abweichung von dem wahrscheinlicheren Resultat $P^2O + PO^5$ gewesen sei.

Hierbei möchte ich wohl fragen, ob es wirklich eine Verbindung der Phosphorsäure mit Phosphoroxyd gewesen sei, oder ein Oxyd PO^2, wovon 3 Atome sich mit Wasser in 1 Atom Phos-

Digitized by Google

phorsäure und in 1 Atom Phosphoroxyd zersetzen? Leverrier bemerkt ausserdem, dass die Verbindung von Phosphorsuperchlorür mit Phosphor beim Ausschluss des Einflusses von Licht diese Verbindung nicht bildet, wie lange sie auch von der Luft getroffen wurde. Aber im Tageslicht fängt ihre Oxydation sogleich an, und im unmittelbaren Sonnenlichte wird der neugebildete Körper roth.

Schwefelphosphor. Von den Verbindungen des Phosphors bleiben uns noch zwei zu studiren übrig, die existiren, aber nicht der Gegenstand von Untersuchungen gewesen sind, nemlich die beiden Sulfide des Phosphors. Bei der grösseren Arbeit über die Schwefelsalze *), die ich schon vor 15 Jahren bekannt machte, hatte ich auch eine Untersuchung derselben und ihrer Salze angefangen, als mich ein Freund benachrichtigte, dass einige von ihm beobachtete hierhergehörige Verbindungen ihn zur näheren Untersuchung derselben veranlassten. Um zu vermeiden, was man in den Wissenschaften mit Unrecht Collision nennt und die nicht vermieden werden sollte, weil es nützlich ist, dass zwei oder mehrere, die vielleicht selten ganz gleiche Gesichtspunkte haben, denselben Gegenstand behandeln, unterbrach ich die angefangenen Versuche über die Phosphorsulfide. Ich hatte gefunden, dass sowohl KS^3 als KS^5 in concentrirter Lösung beim Digeriren in einem bedeckten Gefäss allmälig Phosphor auflösten und ganz ihre Farbe verloren, was auch mit den entsprechenden Verbindungen des Schwefels mit Natrium, Calcium, Strontium und Barium stattfand, in wel-

*) Vet. Acad. Handl. 1823.

chen letzteren zugleich blass fleischrothe, schwerlösliche Verbindungen abgesetzt wurden. Diese blieben so unangerührt 12 Jahre lang stehen, während welcher Zeit die Luft sich allmälig einen Weg durch die Korke gebildet und eine Einmengung von Sauerstoffsalzen veranlasst hatte, weshalb sie dann weggegossen wurden. Inzwischen bezeichne ich dies als Gegenstand einer sehr interessanten Untersuchung. Ein hiermit im Zusammenhang stehender Gegenstand ist von Böttger *) behandelt worden. Er hat gezeigt, dass, wenn der Phosphor mit einer Lösung von KS^5 in Alkohol, erhalten durch Sättigung einer siedendheissen Lösung von Kalihydrat in Alkohol mit trocknen Schwefelblumen, bei einer Temperatur, in welcher der Phosphor schmilzt, behandelt, damit eine Weile umgeschüttelt und hierauf in einem offenen Gefäss 4 Tage lang sich überlassen wird, ein Sauerstoffsalz gebildet werde, welches niederfalle und sich mit dem unaufgelösten Phosphor vermische. Dieses Salz hat Böttger nur für unterschwefligsaures Kali gehalten, aber es kann auch phosphorsaures enthalten. Man erhitzt dann noch ein Mal, schüttelt das Gemisch um, lässt es erkalten, decanthirt darauf die Flüssigkeit und wäscht das Salz mit Wasser weg, welches eine Verbindung von Phosphor mit Schwefel so klar und farbenlos, wie Wasser, zurücklässt. Eine ganz gleiche Verbindung hatte sich auch bei mehreren von meinen Versuchen aus Kali-Schwefelleber gebildet, die in Wasser aufgelöst und in einem bedeckten Gefäss mit mehr Phosphor, als zur Entfärbung der

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 357.

Lösung nöthig war, digerirt wurde. Ueber die Bildung scheint sich **Böttger** die Theorie gemacht zu haben, dass der Schwefel, welcher während des Zutritts der Luft in Freiheit gesetzt wird, sich vorzugsweise mit dem Phosphor verbindet. Aber die richtige Ansicht dürfte sein, dass von $2KS^5$ sich $2\acute{K} + \overset{'''''}{\not{P}}$ bildet, wobei 5 Atome Schwefel unangewandt bleiben, die sich mit dem Ueberschuss von Phosphor zu einer niedrigeren Schwefelungsstufe verbinden. Solcher existiren wahrscheinlich mehrere, sie sind aber hinsichtlich der bestimmten Proportionen niemals studirt worden, darum vielleicht nicht, weil sie sich mit einander mischen lassen und Phosphor in einem solchen Ueberschuss auflösen können, dass er in farblosen Krystallen daraus krystallisirt erhalten werden kann. Auch von dieser Seite hat **Böttger** nicht die von ihm hervorgebrachte Verbindung betrachtet.

Die neue Verbindung kann ein ganzes Jahr aufbewahrt werden, wenn sie in einer wohl verschlossenen Flasche mit Aether übergossen verwahrt wird. Der Schwefelphosphor kann in der Wärme so viel Schwefel und Phosphor auflösen, dass diese nachher daraus anschiessen. Die übrig bleibende Flüssigkeit hätte in beiden Fällen analysirt zu werden verdient, besonders da **Böttger** gezeigt hat, dass aller überschüssige Schwefel durch wiederholte Digestionen mit Aether weggenommen werden kann. Es würde einen Begriff von den Grenzen der wechselseitigen Verbindung gegeben haben. Auf Löschpapier getropft entzündet er sich bei $+ 24^0$. Bekanntlich

Digitized by Google

veranlasst der Schwefelphosphor beim Kochen mit Wasser bisweilen Explosionen, die jedoch weniger in der Reaction des Wassers auf den Schwefelphosphor gesucht werden dürfen, als in der obenauf stattfindenden Entzündung des Gasgemisches. Mit Alkohol, Aetherarten, Terpenthinöl und Petroleum kann er ohne alle Gefahr gekocht werden. Alkohol von 0,833 löst eine Portion davon auf, worauf er durch Wasser milchig wird. Auch Aether löst davon eine Portion auf und gibt dann beim Verdunsten in gelinder Wärme bei + 30° im Dunkeln eine hohe phosphorische Flamme, gleich der von auf einen warmen Ziegelstein getropftem Aether. In Terpenthinöl verwahrt, verändert er allmälig dessen Zusammensetzung, der Schwefelphosphor wird klarer und dünnflüssiger, während das Oel einen gelbrothen, zähen Körper, ähnlich dem um Kalium in Petroleum sich bildenden, absetzt. Wird der Schwefelphosphor mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gekocht, so wird der Schwefel ausgezogen, bis nur noch Phosphor übrig ist. Der Schwefelphosphor mischt sich mit Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen. Auf Jod getropft, entzündet sich der Schwefelphosphor bei + 14°. Aufgegossene Salpetersäure von 1,52 wird mit Heftigkeit zersetzt und entzündet ihn in kurzer Zeit. Aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur wirken weder Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht, noch Salzsäure von 1,12 specif. G., noch Schwefelsäure von 1,850 sp. G. darauf ein. Bei der Aufbewahrung unter Kreosot erhält er sich klar, das Kreosot aber bekommt einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff und die Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten.

8 *

Digitized by Google

Phosphor mit Schwefelkohlenstoff.

Böttger hat ferner gefunden, dass der Phosphor, wenn er rein ist, von Schwefelkohlenstoff (CS^2) bis zum 20fachen Gewicht des letzteren aufgelöst wird. Zugleich hat er bemerkt, dass der Schwefelkohlenstoff das Phosphoroxyd so wie auch die weisse Rinde, womit der Phosphor bei långer Aufbewahrung in Wasser überzogen wird, nicht auflöst. Dieser letzte Umstand verdient Aufmerksamkeit, weil er einen charakteristischen Unterschied zwischen dem weissen Phosphor und dem unveränderten inneren Theil begründet, mag dieser Unterschied nun in einem Wassergehalt des ersteren, oder in etwas Anderem bestehen. Eine Verbindung von 1 Theil Schwefelkohlenstoff mit 16 Theilen Phosphor bekleidet sich unter Aether und bei Zutritt des Lichts mit einer pommeranzengelben Rinde, und, wenn sie oft umgeschüttelt wird, so findet man sie nach 10 bis 12tägigen Aussetzen an das Sonnenlicht ganz und gar darin verwandelt. Vermuthlich ist dieser gelbe Körper dieselbe Aethyloxyd-Verbindung, die so eben nach Leverrier angeführt wurde. Ein ganz gleicher Körper wird erhalten, wenn man Schwefelphosphor mit 80procentigem Alkohol schüttelt, so lange dieser etwas auflöst, dann den Alkohol abgiesst und mit Wasser vermischt, wobei er milchig wird. Setzt man diese milchige Flüssigkeit dem Sonnenlichte aus, so verwandelt sich das darin suspendirte allmälig in ein orangegelbes Pulver, und die Flüssigkeit enthält phosphorige Säure und riecht nach Schwefelwasserstoff. Vielleicht ist diese Bereitungsmethode leichter, als die von Leverrier. Löst man Schwefelkohlenstoff in Aether auf und setzt der Lösung Phosphor hinzu,

Digitized by Google

so verbindet sich dieser mit dem Schwefelkohlenstoff und bildet damit ein Liquidum unter dem Aether. — Der Phosphor, welcher eine Spur von Schwefelkohlenstoff zurückhält, sieht wie Campher aus, durch ein wenig mehr wird er weich und körnig, wie Gänsefett.

Wird Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und Campher vermischt und Phosphor zugesetzt, so fällt dieser den Schwefelkohlenstoff aus und wird flüssig, der Campher aber bleibt in der Lösung zurück und scheint sich nicht mit dem Phosphor zu verbinden.

Bereitung von Jod und Brom.

Zu der im Jahresberichte 1837, S. 81, angeführten Bereitungsmethode des Jods habe ich jetzt eine andere, von Barruel d. Ä.*) entdeckte hinzuzufügen, die darin besteht, dass die Mutterlauge des Kelps, nachdem daraus das kohlensaure Natron abgesetzt ist, eingetrocknet, der Rückstand mit $1/10$ Braunstein vermischt und damit gelinde geglüht wird, um das unterschwefelsaure Natron und Schwefelnatrium, die darin enthalten sind, in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Wenn die filtrirte Lösung einer Probe beim Sättigen mit Schwefelsäure kein Schwefelwasserstoffgas mehr gibt und keinen Schwefel fallen lässt, so ist das Gemisch hinreichend erhitzt. Das Salz wird dann mit Wasser ausgezogen und genau in so viel davon gelöst, dass die Lösung 36° *Beaumé* (1,333 spec. Gewicht) hat; in diese Lösung wird Chlor eingeleitet, wodurch das Jod niederfällt. Um nicht zu viel einzuleiten, muss man gegen den Punkt, bei welchem das Jod fast ausgefällt ist,

*) Journ. de Pharmacie XXIII, 17.

Digitized by Google

das Gasentwickelungsrohr herausziehen, und nachdem das Jod niedergefallen, die obere Flüssigkeit abgiessen; so lange noch Jod zurück ist, bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine sichtbare Haut von Jod. Wenn sich diese nicht mehr zeigt, so ist das Jod ausgefällt, und die Flüssigkeit besitzt beim Klären einen schwachen Stich ins Rothe. Dann wird es gesammelt, abtropfen gelassen und sublimirt. Ein hinzugekommener Ueberschuss von Chlor, der lösliches Chlorjod bildet, kann weggenommen werden, und zwar unter Fällung von Jod, durch eine zurückbehaltene Portion der Lösung. Nach der Abscheidung des Jods wird die Flüssigkeit zur Gewinnung von Brom benutzt.

1250 Gewichtstheile der Flüssigkeit werden mit 32 Theilen Braunstein und 25 Theilen Schwefelsäure von 1,825 vermischt; das Gemisch wird aus einer tubulirten Retorte in eine tubulirte Vorlage, die in den Retortenhals eingeschliffen und mit einem eingeschliffenen Rohr, welches in eine Eprouvette reicht, versehen ist, destillirt. Die Masse wird ins Kochen gebracht, und dieses so lange unterhalten, als sich noch rothe Dämpfe von Brom zeigen. Diese verdichten sich in der Vorlage und werden daraus durch gelinde Erwärmung in die stark abzukühlende Eprouvette getrieben. Darauf gibt man in die Retorte noch mehr Schwefelsäure und Braunstein, und fährt mit der Operation fort, im Fall sich aufs Neue noch rothe Dämpfe zeigen.

Chlorjod. Soubeiran *) hat das Chlorjod untersucht und

*) Journ. de Pharmacie, XXIII, 49.

gefunden, dass das grösste Verhältniss worin das Jod mit Chlor verbunden werden kann, sowohl auf trocknem als auf nassem Wege $=ICl^3$ sei, welches aus 45,66 Chlor und 54,34 Jod besteht. Es ist dies dieselbe Verbindung, welche durch Destillation des chlorsauren Kalis mit Jod erhalten wird. Kane*) hat gezeigt, dass sie sich noch in einem anderen Verhältnisse vereinigen lassen, wenn nemlich die vorhergehende Verbindung mit Jod gesättigt wird. Diese Verbindung ist tief rothbraun, mit rothgelber Farbe in Wasser löslich, bewirkt auf der Haut einen tief gelben, schmerzenden Fleck, auf dem der Schmerz fortdauert, nachdem das Chlorjod abgewaschen ist. Bei der Destillation wird es theilweise in Jod und in die vorhergehende Verbindung zersetzt und kann durch wiederholte Destillationen so ganz zersetzt werden. Aus verschiedenen Metalloxyden entwickelt es Sauerstoffgas. Mit Zinnchlorür verbindet sich dieses Chlorjod zu einem in glänzenden pommeranzengefärbten Prismen krystallisirenden Salz, welches aus 2 Atomen Chlorid und 1 Atom Jodür besteht.

Cyan.

Im Jahresberichte 1831 S. 72 erwähnte ich einiger Versuche von Johnston, die zum Zweck hatten zu zeigen, dass die schwarze, kohlenähnliche Masse, die nach der trocknen Destillation von Quecksilbercyanid zurückbleibt, eine isomerische Form von Cyan sei, die auch erhalten werde, wenn der braune Absatz aus einem mit Cyangas gesättigten Alkohol der trocknen Destillation unterworfen wird. Johnston hat sie später

*) L. and E. Phil. Mag. X, 430.

Paracyan. *Paracyan* genannt. Diese zwei verschiedenen Zustände stimmen sehr wohl mit den verschiedenen Zuständen des Cyans in der Cyansäure und Knallsäure überein. Johnston *) hat nun das Resultat von späteren Versuchen mit dem kohlenähnlichen Körper bekannt gemacht, welcher aus der Lösung des Cyans in Alkohol, so wie auch bei der freiwilligen Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure niederfällt, die nach ihm beide identisch sind, und aus $N^4C^3H^2 + 2\dot{H}$ bestehen. Bei der Verwandlung in Paracyan geht kohlensaures Ammoniak nach folgendem Schema weg:

Vor der Erhitzung	1 Atom	$3C + 4N + 2H.$
	2 Atome	$4H + 2O$
		$3C + 4N + 6H + 2O.$
Nach d. Erhitzung	1 Atom	$Cy = 2C + 2N$
	1 At.	$NH^3\ddot{C} = C + 2N + 6H + 2O$
		$3C + 4N + 6H + 2O$

Hierin liegt etwas sehr Hinkendes. Johnston fügt hinzu, dass mit dem kohlensauren Ammoniak ein wenig Wasser weggehe. Das Ammoniaksalz kann also nicht wasserfrei sein, sondern es ist kohlensaures Ammoniumoxyd, was nach dem angegebenen Schema unmöglich gebildet werden kann. Das Paracyan soll in concentrirter Schwefelsäure löslich sein, und diese Verbindung ein krystallisirendes Salz mit Quecksilberoxyd hervorbringen. Ob sie eine Cyanschwefelsäure ist, hat er nicht angegeben.

Der braune Körper, welcher durch die freiwillige Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure gebildet wird, löst sich in Salpetersäure mit gelber

*) Annalen der Pharmacie, XXII, 280.

Digitized by Google

Farbe auf, worauf ihn Wasser wieder mit gelber Farbe ausfällt. Er enthält Kohlenstoff und Stickstoff zu gleichen Atomen, und liefert bei der trocknen Destillation Kohlensäure und Cyangas, wobei Paracyan zurückbleibt. Er besitzt die Eigenschaften einer Säure, und Johnston nennt ihn *Paracyansäure*. Das Quecksilberoxydulsalz derselben ist sehr schwer löslich und fällt selbst aus der erwärmten Lösung der Paracyansäure in Salpetersäure nieder. Er hat die Salze derselben mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd analysirt, wie es scheint auch durch Verbrennung, und dadurch gefunden, dass die Paracyansäure aus C^8N^8O bestehe, und dass ihre Sättigungscapacität mit ihrem Sauerstoffgehalt gleich sei, z. B. $\dot{A}g + C^8N^8O$. Dies würde dann ausweisen, dass das Paracyan eine polymerische Modification von Cyan wäre und eine 4 Mal so grosse Anzahl von Atomen der einfachen Elemente enthielte. Die paracyansauren Salze hinterlassen bei der trocknen Destillation einen braunen Rückstand, und geben Kohlensäuregas und Cyangas aus. Diese Angaben verdienen hinreichende Aufmerksamkeit, um den Wunsch zu erregen, dass auch die Versuche, worauf sie sich gründen, in Betreff ihrer Einzelheiten bekannt gemacht werden mögen.

Paracyansäure.

Im Jahresberichte 1836, S. 112 führte ich Liebig's höchst wichtige Entdeckungen einer Reihe basischer und saurer Körper an, die Stickstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten. Unter diesen befand sich ein Körper, welcher den Namen Melam erhalten hat (Ebend. S. 117). Er bildet den Rückstand, welcher nach der trocknen Destillation von Schwefelcyanammonium zurück-

Melam und Ammelid.

Digitized by Google

bleibt, und besteht aus $C^6N^{11}H^9$, oder vielleicht aus der doppelten Anzahl dieser Atome. Liebig hatte gefunden, dass dieser Körper nach der Behandlung mit Salpetersäure Cyanursäure zurücklasse, und dass dieses dadurch leicht erklärbar sei, dass die Salpetersäure daraus Ammoniak ausziehe und dass dieses durch Wasser ersetzt werde. Da aber zufolge dieser Erklärung auch andere Säuren dieselbe Veränderung bewirken müssten, was nicht der Fall zu sein schien, so betrachtete Liebig das Verhalten als nicht richtig ermittelt. Unter seiner Leitung hat er nun von Knapp *) Versuche anstellen lassen, um das Verhalten dabei zu erforschen. Die Resultate davon sind, dass, wenn das Melam in concentrirter Salpetersäure von 1,49 bei gelinder Wärme bis zur völligen Sättigung aufgelöst wird, man eine Lösung erhält, die durch salpetrige Säure gelb gefärbt ist, beim Erkalten erstarrt, und durch Wasser gefällt wird. In dem letzteren Fall lässt sich der gefällte Körper leicht auswaschen. Die Mutterlauge enthält nichts anderes, als freie Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak, und salpetersaures Ammelid (Ebend. 126), welches in schönen, deutlich prismatischen Krystallen anschiesst, die mit Wasser behandelt ein weisses Pulver ungelöst zurücklassen und eine saure Lösung von salpetersaurem Ammelid liefern. Der weisse Körper, welcher durch Wasser aus der gesättigten sauren Lösung gefällt wird, ist, so wie auch das, was Wasser aus den Krystallen absondert, Ammelid, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung er hat; das

*) Ann. der Pharmacie, XXI, 241.

Digitized by Google

letztgenannte ist nämlich $= C^6H^9N^9O^3$. Wird dieses Ammelid in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich nach folgendem Schema in Cyanursäure:

Ein Atom Melam .	$= 6C + 9H + 11N$
verliert NH^3 durch die Einwirkung der Säure	$= \quad 6H + \ 2N$,
worauf übrig bleibt .	$= 6C + 3H + 9N$,
was 1 Doppelatom Ammoniak gegen 3 Atome Wasser vertauscht . . .	$= \quad 6H \quad + 3O$
und ein Atom Ammelid bildet	$= 6C + 9H + 9N + 3O$;
bei stärkerer Einwirkung der Säure gehen $1\frac{1}{2}$ At. NH^3 davon	$= \quad 9H + 3N$
worauf übrig bleiben .	$= 6C \quad + 6N + 3O$,
die durch Aufnahme von 3 Atomen Wasser .	$= \quad 6H \quad + 3O$
zwei Atome Cyanursäure bilden	$= 6C + 6H + 6N + 6O$.

Die bei dem Versuche erhaltene Cyanursäure hatte fast vollkommen das Gewicht, welches aus dieser Berechnung folgt, denn es wurden 2,45 davon erhalten, während es 2,57 hätten sein müssen.

Knapp hat ausserdem gezeigt, dass, wenn das Melam bis zur Sättigung in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Wasser vermischt und gekocht wird, am Ende durch die Einwirkung der Schwefelsäure sich ebenfalls Cyanursäure bildet, woraus also folgt, dass alles auf den Verwandtschaften der Säure als Säure

Digitized by Google

beruht und nicht auf einem besonderen, von der Salpetersäure ausgeübten oxydirenden Einfluss.

Auch über die Constitution des Ammelids hat Knapp werthvolle Versuche mitgetheilt. Er hat gezeigt, dass es ein Hydrat ist, und dass das eigentliche Ammelid aus $C^6N^9H^7O^2$ besteht, welches mit 1 Atom Wasser verbunden ist, welches sich zwar nicht durch Basen im Allgemeinen austreiben lässt, welches aber durch 1 Atom Silberoxyd substituirt werden kann. Wenn man zu einer lauwarmen, verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammelid eine ebenfalls lauwarme Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in kleinem Ueberschuss mischt, und mit Ammoniak, welches nicht weiter zugesetzt wird, als bis es einen Niederschlag bewirkt, fällt, so ist der käseartige Niederschlag Ammelid-Silberoxyd, das aus $C^6N^9H^7O^2 + \dot{A}g$ besteht.

Dieser Körper ist in Wasser völlig unlöslich, ganz weiss, schwärzt sich im Tageslichte, löst sich in Salpetersäure, wird aber daraus durch Ammoniak unverändert wieder gefällt. Wird das Ammelid-Silberoxyd in Salpetersäure gelöst und die Lösung verdunstet, so schiesst daraus ein Salz in farblosen Blättern oder dünnen Tafeln an, welches aus 1 Atom salpetersaurem Silberoxyd und 1 Atom Ammelidhydrat besteht. Wasser zersetzt es und löst das erstere mit Zurücklassung des letzteren auf, wodurch also das Silberoxyd darin gegen das wiederhergestellte ursprüngliche Wasseratom vertauscht ist.

Bor. Leichte Bereitungsart desselben.

R. D. Thomson *) hat eine leichte Darstel-

*) L. and E. Phil. Mag. X, 419.

Digitized by Google

lungsart des Bors angegeben. Man schmilzt die Säure, bis alles Wasser daraus ausgetrieben ist, zerreibt sie schnell zu einem gröblichen Pulver, schmilzt die Rinde um Kalium, von der es umgeben wird, weg, zerschneidet es in kleine Stücke, mengt diese in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit den Körnern der Borsäure, und erhitzt die Masse anfangs gelinde und dann bis zum Glühen; dabei entsteht keine Explosion, das Kalium oxydirt sich ruhig zu borsaurem Kali, welches hierauf ohne Schwierigkeit mit Wasser ausgezogen werden kann, und das Bor rein zurücklässt. — Wenn das hier Angegebene so vorgeht, was wohl nicht zu bezweifeln ist, so ist es die, ohne Vergleich, beste Bereitungsmethode des Bors.

Metalle. Verbindung derselben mit Stickstoff.

Die unentschiedene Frage, ob die Veränderung, welche verschiedene Metalle erleiden, wenn sie in einem Strom von Ammoniakgas geglüht werden (Jahresbericht 1825, S. 122; 1830, S. 130; und 1831, S. 86), von einer Verbindung des Metalls mit Stickstoff herrühre, hat Pfaff *) ihrer Auflösung näher zu bringen gesucht. Er leitete trocknes Ammoniakgas über glühende Kupferdrähte in einem Porcellanrohr. Bekanntlich wird das Ammoniakgas dabei in 1 Th. Stickstoffgas und 3 Th. Wasserstoffgas zerlegt; woraus folgt, dass, wenn Stickstoff mit dem Kupfer verbunden zurückbleibt, das aufgesammelte Gasgemisch weniger als 25 Procent Stickstoff enthalten muss. Als Pfaff vermuthete, dass die atmosphärische Luft bereits ausgetrieben sei, sammelte er eine Portion

*) Poggend. Ann. XLII, 164.

des Gases, liess die Operation fortgehen, sammelte dann eine neue Portion, und endlich, kurz vor Beendigung der Operation, noch eine Portion. Diese Gasgemische wurden einzeln mit ihrem halben Volum Sauerstoffgas im Voltaischen Eudiometer verbrannt. Die erste Portion enthielt 66⅔ Procent Wasserstoffgas, also weniger, als das Gemisch hätte enthalten müssen, woraus er schliesst, dass noch ein Rückstand von Luft aus dem Gasentwickelungs-Apparat eingemischt gewesen sei. Die zweite Portion enthielt 86 Procent Wasserstoffgas und die dritte Portion 86⅔ Procent. Hier fehlten also 11 und 11⅓ Procent Stickgas, von denen Pfaff mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthet, dass sie mit dem Metall in Verbindung getreten seien, welches dabei im Ansehen und Zusammenhang die gewöhnliche Veränderung erlitten hatte. Nachdem wir gefunden haben, dass der Stickstoff sich mit Kalium, Schwefel, Phosphor, Kohle verbindet, ist nichts wahrscheinlicher, als dass er sich auch mit anderen einfachen Körpern verbinde; es kommt nun darauf an, Wege zu finden, um die Verbindung hervorzubringen. Zweifler können gegen Pfaff's Versuche einwenden, dass sich wahrscheinlich jedesmal ein wenig Salpetersäure mit dem Wasser gebildet habe. Dies ist wahrscheinlich, aber nicht für einen solchen Verbrauch von Stickstoff, wie hier geschehen ist. Es bleibt jedoch noch übrig, den Stickstoffgehalt in dem veränderten Metall mit Sicherheit aufzusuchen. Despretz's Versuche (Jahresb. 1835, S. 126) sind nicht entscheidend. Es verdient untersucht zu werden, ob das so behandelte Kupfer beim Auflösen in einer mit Salzsäure vermischten Kupfer-

chlorid-Lösung, von der es schnell aufgenommen wird, Stickgas entwickelt, oder ob in der Flüssigkeit, nachdem daraus das Chlorür durch Wasser und das übrige Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden sind, Chlorammonium enthalten ist. Der Versuch ist leicht und entscheidend.

Alkali und Erden bildende Metalle. Verbindungen derselben. Barythydrat.

Ueber die krystallisirten Hydrate von Baryterde und Strontianerde sind neue Versuche von Noad*) angestellt worden. Philips hatte die Erde darin mit 10 Atomen Wasser (Jahresb. 1837, S. 98) und Smith (Jahresb. 1838, S. 106) mit 9 Atomen Wasser verbunden gefunden. Noad hat nicht völlig 10, aber mehr als 9 Atome erhalten. Man kann also annehmen, dass die ältere Bestimmung von 10 Atomen die richtigere ist.

Schwefelmetalle in Chlor.

H. Rose**) hat das Verhalten verschiedener Schwefelmetalle in einem Strom von trocknem Chlorgas untersucht. Seine Absicht dabei war, v. Bonsdorff's Idee, die Haloïd-Doppelsalze als einfache Salze zu betrachten, in welchen das eine Salz eine Säure und das andere eine Basis sei, zu prüfen. Es ist klar, dass, wenn diese Ansicht einen soliden Grund hätte, die Verbindungen der stärkeren Radicale der Sauerstoffsäuren mit Chlor sich vorzugsweise mit den basischen Metallchloriden und Chlorüren verbinden müssten. v. Bonsdorff und seine Anhänger erklären, dass, wenn dieses nicht mit dem Schwefel stattfinde, es dem Umstande beigemessen werden könne, dass keine Chlorverbindung mit dem Schwefel existire, die

*) L. and E. Phil. Mag. XI, 301.
**) Poggend. Ann. XLII, 517.

Digitized by Google

einer seiner stärkeren Säuren entspreche. Aber es glückte H. Rose, eine solche zu entdecken, die gebildet wird, wenn man Schwefelzinn, Schwefeltitan u. s. w., die weiter unten angeführt werden sollen, mit Chlor behandelt, und erwartete, dass sie auch entstehen werde, wenn Schwefelbasen mit Chlor behandelt würden. Aber er fand, dass diese Verbindung dabei nicht gebildet wird, sondern dass Metallchlorüre oder Chloride und gewöhnlicher Chlorschwefel entstehen, ohne im Zustande der Verbindung sich zu befinden. Diese Versuche wurden mit den Schwefelbasen von Silber, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan, u.s.w. angestellt, und er schloss daraus, dass diese Ansicht nicht anzunehmen sei. Ich will hinzufügen, dass sie, wenn auch die eine oder andere Verbindung dieser Art hervorgebracht werden kann, niemals mit einer wissenschaftlichen Ansicht von der Lehre von den Salzen in Harmonie zu bringen ist.

Als H. Rose Chlorgas bei gewöhnlicher Lufttemperatur über Musivgold, SnS^2, leitete, so wurde es absorbirt und ein braunes Liquidum gebildet, welches sich darauf in eine gelbe, krystallisirte Chlorverbindung verwandelte, die, auch in einem Strom von Chlorgas, überdestillirt werden konnte, ohne in eine höhere Chlorverbindung überzugehen, sondern während dem Erkalten wiederum krystallisirte. Die Verbindung fand er nach der Formel $Sn€l^2 + 2S€l^2$ zusammengesetzt; sie enthielt also genau 1 Atom Zinnchlorid und 2 Atome eines Superchlorürs vom Schwefel, welches der schwefligen Säure entspricht. Sie lässt sich in trockner Luft aufbewahren, in wasserhaltiger

Digitized by Google

Luft aber raucht sie, und wird durch deren Wasser zersetzt. Beim Uebergiessen mit Wasser verwandelt sie sich in eine Lösung von Zinnchlorid, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure, welche letztere nach einer Weile anfängt, sich in schweflige Säure und Schwefel zu zersetzen. Dass nicht schweflige Säure und Salzsäure gebildet werden, ist vermuthlich die Folge des katalytischen Einflusses eines der vorhandenen Körper. Das Schwefelsuperchlorür konnte ausser Verbindungs-Zustand nicht dargestellt werden. Es verdiente untersucht zu werden, ob nicht die Zinnverbindung bei der Destillation mit einem basischen Chlormetall, z. B. Chlorkalium, Zinnchlorid liefert und $KCl + 2SCl^2$ zurücklässt.

Mit Schwefeltitan, Schwefelantimon und Schwefelarsenik wurden auch analoge Verbindungen erhalten; aber es war nicht möglich, sie von unveränderlicher Zusammensetzung zu bekommen. Die Ursache davon liegt zum Theil darin, dass alle diese, gleich wie das Schwefelzinn, zuerst einen Chlorschwefel mit geringerem Chlorgehalt bilden, und erst nach Aufnahme von mehr Chlor daraus dunkle, flüssige Verbindungen entstehen, die sich aber nicht völlig sättigen lassen, wenigstens nicht anders als nach einer sehr langen Zeit, und ausserdem bemerkt man bei einigen dabei Spuren von dem abweichenden gewöhnlichen Chlorschwefel.

Die Titanverbindung ist fest, gelb, nicht krystallisirt, und kann überdestillirt werden. Gegen Luft und Wasser verhält sie sich, wie die vorhergehende.

Die Antimonverbindung bedarf gelinder Er-

Digitized by Google

wärmung, um gebildet zu werden. Anfänglich entsteht bei geringerem Chlorgehalt eine flüssige und braune Verbindung, die am Ende durch Sättigen mit Chlor beinahe weiss, aber nicht krystallinisch wird. In stärkerer Hitze schmilzt sie zuerst und zersetzt sich dann, unter Entwickelung von Chlorgas, in gewöhnlichen Chlorschwefel und Chlorantimon $= SbCl^3$. Aus diesem Grunde ist es schwierig, sie völlig mit Chlor gesättigt zu bekommen, in welchem Zustande sie aus 1 Atom Antimonsuperchlorid und 2 Atomen Schwefelsuperchlorür $= SbCl^6 + 2SCl$ besteht.

Schwefelarsenik, sowohl AsS^2 als auch AsS^3, absorbiren in der Kälte Chlorgas, und bilden damit braune flüssige Körper, die sich nicht in einem höheren Grade mit Chlor verbinden lassen, und welche aus $AsCl^3 + 3SCl$ und $AsCl^3 + 2SCl$ bestehen. Diese Verbindungen liefern mit Wasser ebenfalls Schwefelsäure, unterschweflige Säure und arsenige Säure, setzen aber dabei Schwefel ab. Alle diese 6 Chlorschwefelverbindungen absorbiren Ammoniakgas mit Heftigkeit.

Schwefelselen liefert nur Selensuperchlorür und gewöhnlichen Chlorschwefel.

Rose schliesst seine Abhandlung mit einigen Betrachtungen über den gewöhnlichen Chlorschwefel, der gewöhnlich als SCl und SCl betrachtet wird, die er aber für Auflösungen von Schwefel in SCl^2 hält. Aber welche ist hier die Scheidegrenze zwischen Auflösung und chemischer Verbindung? Ist es richtig das Auflösung zu nennen, was von bestimmten Verhältnissen begrenzt wird? Ich glaube das nicht, und halte daher die dafür gegebene Formel $= 2AsCl + 3SCl^2 + 3S$ nicht

Digitized by Google

für annehmbar, sondern vielmehr als einen Beweis gegen die Idee.

Sarzeau *) hat gefunden, dass bei der oberflächlichen Oxydirung des schwefelsauren Eisenoxyduls in feuchter Luft sich Ammoniak bildet, wovon sich das meiste mit dem Salze vereinigt. Bekanntlich findet dasselbe statt, wenn Eisenspäne in feuchter Luft oxydirt werden. Ammoniakbildung.

Löwig **) hat eine neue Theorie für die Amide versucht. Sie enthalten Cyan, was er damit beweist, dass Oxamid durch Kalium bei einer viel niedrigeren Temperatur in Kali und Cyankalium zersetzt wird, als seiner Vermuthung nach geschehen dürfte, wenn es nicht fertig gebildetes Cyan enthielte. Anstatt $\overline{N}H^2 + \ddot{C}$ gibt er die Formel $C^2N^2 + 2\dot{H}$. Das Benzamid besteht aus 1 Atom Bihydrat von Cyan und 1 Atom Benzid $= Cy\dot{H}^2 + C^{12}H^{10}$, u. s. w. Wenn man mit etwas Neuem auftreten will, was von dem verschieden ist, was man im Allgemeinen für das wahrscheinlichste gehalten hat, so ist es wirklich nicht immer so leicht, auf etwas zu kommen, was nur einmal wahrscheinlich ist. Neue Theorie für die Amide.

Gaudin ***) hat gefunden, dass, wenn man Ammoniakalaun mit 4 bis 5 Tausendtheilen zweifach-chromsauren Kalis vermischt und in der Flamme einer Alkohollampe, die mit Sauerstoffgas geblasen wird, schmilzt, man eine rothe, durchscheinende, geschmolzene Masse bekommt, die die Härte, Farbe und krystallinischen Durchgänge Thonerde. Künstlicher Rubin.

*) Journ. de Pharmacie, XXIII, 218.

**) Poggend. Ann. XL, 407.

***) Poggend. Ann. XLII, 172.

Digitized by Google

des Rubins besitzt, mit einem Wort, die künstlicher Rubin ist. Wenn nicht alles schmilzt, sondern nur kleine Theile, so sind diese oft in den Krystallformen der natürlichen Thonerde angeschossen.

Elektronegative Metalle. Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser.

Taylor *) hat das specif. Gewicht der frisch sublimirten, glasigen arsenigen Säure mit dem einer nach 4 Jahren vollkommen undurchsichtig und milchweiss gewordenen Säure verglichen. Das der glasigen war = 3,798, und das der weissen = 3,529. Darauf hat er auf Veranlassung der so sehr variirenden Angaben über den Grad ihrer Löslichkeit in Wasser eine Menge von Versuchen angestellt, wovon das Resultat ist, dass das Wasser (er gebrauchte das Wasser der Themse von 1,00093 spec. Gewicht) bei gewöhnlicher Lufttemperatur in 72 Stunden, während welcher Zeit es öfters mit 1 Theil fein geriebener Säure geschüttelt wurde, das eine Mal $1/_{419}$, und das zweite Mal $1/_{372}$ aufgelöst hatte. Kochendes Wasser löste das eine Mal $1/_{21}$ das zweite Mal $1/_{32}$, das dritte Mal $1/_{22}$, und das vierte Mal $1/_{24}$ auf. Diese Auflösungen enthielten, nachdem sie völlig erkaltet waren und dabei Krystalle von der aufgelösten Säure abgesetzt hatten, noch $1/_{40}$. Aber er versuchte, dieselbe siedendheisse Auflösung in 2 Theile zu vertheilen und diese in wohl verschlossenen Flaschen 6 Monate lang bei Seite zu setzen, worauf die eine Lösung noch $1/_{35}$ und die andere $1/_{40}$ arseniger Säure enthielt. Von der glasigen Säure löste Wasser beim Kochen $1/_{21}$, es enthielt aber nach dem Erkalten einmal $1/_{53}$ und das zweite

*) L. and E. Phil. Mag. XI, 428.

Digitized by Google

Mal $1/_{71}$ zurück. Diese Versuche sind nicht ohne Interesse, aber sie weichen sehr von einander ab und noch mehr von den Angaben von Bucholz, welcher fand, dass bis zu $1/_{8}$ arseniger Säure in kochendem Wasser aufgelöst erhalten werden könne; aber Bucholz kochte seine Lösung ein, bis sich arsenige Säure daraus absetzte, und bestimmte, wie viel die klare Flüssigkeit dann noch aufgelöst enthielt. Dies ist ein richtiger Versuch. Wenn man Wasser mit 5 bis 6 Procent arseniger Säure mischt und kocht, so ist der Theil der Flüssigkeit, welcher in jedem Augenblick mit der arsenigen Säure in Berührung kommt, ein so äusserst geringer Bruch von der Quantität der Flüssigkeit, dass ein Versuch dieser Art niemals zu einem anderen Resultat wird führen können als zu zeigen, wie entfernt die Lösung vom Sättigungspunkte bleibt. Die arsenige Säure gehört ausserdem zu einer Klasse von Körpern, die die Eigenthümlichkeit besitzen, sich äusserst langsam in Wasser aufzulösen, so dass für die Vollendung der Lösung auch die lange Dauer der Einwirkung in Berechnung kommen muss. Die Ursache von der ungleichen Quantität von Arsenik, die nach dem Auskrystallisiren des Ueberschusses in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, auch bei ein und derselben, in verschiedene und verschlossene Gefässe gegossenen Lösung, ist nicht so leicht auszumitteln. Taylor hat nicht bemerkt, welchen Temperaturen seine beiden Gefässe ausgesetzt gewesen sind, ob diese absolut gleich waren, ob sich die Flüssigkeit darin in vollkommen gleicher Ruhe befand, u. s. w., was alles auf die vollkommenere Auskrystallisirung einer schwachen

Digitized by Google

Lösung bemerkenswerthen Einfluss haben kann. Um über die Löslichkeit der arsenigen Säure in kaltem und kochendem Wasser einen Versuch richtig anzustellen, muss das Gefäss, nach meiner Meinung, mit grobem Pulver von arseniger Säure gefüllt, darauf nicht so viel Wasser gegossen, dass sie davon bedeckt wird, und bei der Temperatur, bei welcher die Löslichkeit bestimmt werden soll, so gleichmässig wie möglich erhalten werden. Wenn dann zu bestimmten Zwischenzeiten ein oder zwei Grammen von der Lösung im Wasserbade eingetrocknet und das Gewicht der Lösung mit dem des trocknen Rückstandes verglichen wird, bis man selbst nach sehr verlängerter Zwischenzeit keinen grösseren Rückstand mehr erhält, so bekommt man sowohl über die Zeit wie über die Grenze der Löslichkeit für eine bestimmte Temperatur, die immer mit einem Thermometer in der Mitte des Gefässes und einem damit gleichgehenden in dem dasselbe zunächst umgebenden Medium, welches am besten ein Wasserbad sein muss, gemessen wird, Kenntniss. Stellt man gleichgeformte, mit gleich gesättigten Lösungen gleich hoch gefüllte Gefässe in ein und dasselbe Wasserbad, worin sie gegen ungleiche Luftströme geschützt werden, so dürften sich keine solche Ungleichheiten in der auskrystallisirenden Menge zeigen, wie bei Taylor's Versuch. — Die Versuche über die Auflösung der arsenigen Säure in fetten Oelen werden in der Pflanzenchemie angeführt werden.

Wolframsäure. Mayer*) gibt folgende Bereitungsart der Wolf-

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 319.

Digitized by Google

ramsäure an. Man schmilzt fein pulverisirten Wolfram (das Mineral) mit 2 Theilen kohlensaurem und 1 Theil salpetersaurem Kali. Man löst darauf die Salzmasse in Wasser, vermischt die von dem Eisenoxyde und Manganoxyde abgegossene Lösung mit $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Alkohol von 0,82, wobei Eisenoxyd und Manganoxyd niederfallen, filtrirt, setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, und erhitzt das Gemisch so schnell wie möglich bis zum Kochen. Hierdurch wird der entstandene weisse Niederschlag gelb. Die Erhitzung muss so schnell wie möglich und also über freiem Feuer geschehen, weil sie im Sandbade zu langsam erfolgt und der Niederschlag körnig wird, Kali zurückhält und sich weiss erhält.

Antimonwasserstoff.

Lewis Thompson *) hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass Antimon mit Wasserstoff verbunden werden kann und damit ein eigenthümliches Gas bildet, welches mit dem Arsenikwasserstoffgas zwar viel Aehnlichkeit hat, sich aber doch durch mehrere Eigenschaften davon unterscheidet. Dieses Gas wird, mit Wasserstoffgas gemischt, bei allen Gelegenheiten erhalten, wenn man Zink in Schwefelsäure, die ein Antimonsalz aufgelöst enthält, auflöst. Am besten bekommt man es, wenn gleiche Theile Zink und Antimon zusammengeschmolzen werden, und dieses Antimon-Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Dabei wird eine brennbare, farbenlose Gasart erhalten, die, mit ihrem gleichen Volum Sauerstoff gemischt und mit einem elektrischen Funken angezündet, heftig explodirt und

*) L. and E. Phil. Mag. X, 353.

Wasser und Antimonoxyd liefert. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch, dem des Arsenikwasserstoffgases ähnlich. Lässt man sie durch eine feine Oeffnung ausströmen und zündet sie dann an, so brennt sie mit grünlich blauer Flamme, und bildet einen dicken, weissen Rauch, der sich an darüber gehaltene kalte Körper oder in einem offenen Glasrohr, in dessen unterem Ende man die Flamme brennen lässt, absetzt. Dabei setzt sich oft auch metallisches Antimon in einem Ringe in der Nähe der Flamme ab. Hält man kaltes Porcellan in die Flamme, so setzt sich auf das Porcellan ein Ring von Metall und Oxyd rund herum, ganz so, wie dieses unter gleichen Umständen von Arsenik erhalten wird. Aber sie können unterschieden werden, wenn man 1 Tropfen Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd mischt und darauf giesst und die Stelle gelinde erhitzt. Hält man dann einen in starkes Ammoniak getauchten Glasstöpsel in die Nähe, so bildet sich von dem Arsenik sogleich gelbes, arsenigsaures Silberoxyd, welches darin niederfällt; von Antimon aber wird der Niederschlag rein weiss. Diese Untersuchungen scheinen zur Prüfung der von Marsh (Jahresb. 1838, S. 191) angegebenen Auffindung des Arseniks angestellt worden und dabei nur der Zweck gewesen zu sein, darzulegen, in welchem Grade diese Probe für zuverlässig zu halten ist.

In gleicher Absicht sind auch von Pfaff *) Untersuchungen angestellt worden, welcher seinerseits eine gleiche Entdeckung gemacht hat. Die Publication von Thompson's Entdeckung ist je-

*) Poggend. Ann. XL, 339.

Digitized by Google

doch nahe 6 Monate der von Pfaff vorangegangen. Er bereitete sein Gas aus weinsäurem Antimonoxydkali mit verdünnter Schwefelsäure, oder aus einer sauren Lösung von Antimonchlorid und Zink, und erhielt mit Thompson ungefähr gleiche Resultate. Pfaff fand, dass das Antimonwasserstoffgas keinen, dasselbe von gewöhnlichem durch Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffgase auszeichnenden Geruch besitzt, und er konnte daran nichts knoblauchartiges entdecken. Diese Verschiedenheit kommt wahrscheinlich daher, dass Pfaff mit aller Sorgfalt von Arsenik befreite Antimonpraeparate anwandte, während die von Thompson gebrauchten aller Wahrscheinlichkeit nach gewöhnliche arsenikhaltige gewesen sind. Es brennt mit einer intensiv weissen, etwas gelblichen Flamme, und wird beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Metall und Wasserstoffgas zersetzt. Von Wasser wird es nicht eingesogen, aber davon, selbst von ausgekochtem, allmälig zersetzt, wenn es darüber einige Zeit verwahrt wird, wobei sich das Wasser anfangs bräunlich und dann schwarz färbt von darin abgesetztem Antimon. Ueber die Ursache dieser Zersetzung sind keine Versuche angeführt. Wenn das Wasser luftfrei gewesen ist, so kann es zur Trennung der Bestandtheile nicht beigetragen haben, sie müsste sonst dem Einfluss des Lichts oder andern, bis jetzt nicht ausgemittelten Umständen zugeschrieben werden. Dieses Gas zersetzt das salpetersaure Silberoxyd, und bewirkt darin einen schwarzen Niederschlag. Von Quecksilberchloridlösung wird es auf dieselbe Weise zersetzt, wie das Arsenikwasserstoffgas. Auf eine Lösung

von schwefelsaurem Kupferoxyd ist es ohne Wirkung. Chlorgas bewirkt, wenn es über Wasser in das Gas geleitet wird, keine sichtbare Veränderung. Nachdem das Gemisch einige Zeit gegen Licht geschützt gestanden hat, erscheint die Flüssigkeit nur etwas gelblich. Es bleibt noch übrig, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher man dieses Gas rein und frei von Wasserstoffgas bekommt, wozu sich vielleicht Antimonkalium am besten eignet, eben so sind noch specifisches Gewicht, Zusammensetzung, die Condensation des Wasserstoffgases darin, Verhalten über Quecksilber unter dem Einfluss von Sonnenlicht, und andere wichtige Umstände zu erforschen, bevor dieser Körper als einigermaassen richtig bekannt betrachtet werden kann.

Simon *) gibt an, dass, bei der Vergleichung von Antimonwasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas, sich das Antimon aus dem Gase bei einer niedrigeren Temperatur absetze, als das Arsenik, und dass, wenn die Mengen sehr klein seien, der Anflug von Antimon grau und der von Arsenik braun wäre. Keins von beiden wird weder aufgelöst noch zersetzt von Wasser, kaustischer Lauge und Salpetersäure. Durch Chlorwasser werden beide zersetzt, das Antimon wird als Oxyd gefällt und das Arsenik bleibt als arsenige Säure aufgelöst. Dasselbe geschieht durch eine Lösung von Brom in Wasser, aber weniger vollständig von einer Jodlösung in Alkohol. Durch Schwefelwasserstoff wird keins von beiden verändert. Durch Antimonwasserstoff fällt aus einer Subli-

*) Poggend. Ann. XLII, 561.

Digitized by Google

matauflösung Antimon, Antimonoxyd, und Quecksilberchlorür; durch Arsenikwasserstoffgas fällt daraus ein gelblicher Niederschlag, der bald schwarz wird, und dann metallisches Quecksilber ist, während das Arsenik als arsenige Säure in der Lösung zurückbleibt. Beide Metalle werden aus dem Gase vollkommen aufgenommen, wenn die Gasentwickelung nicht zu rasch ist. Die Salze von Bleioxyd, Zinkoxyd und Eisenoxydul sind ohne Wirkung darauf. Aus Kupferoxydsalzen bekommt man mit beiden einen geringen schwarzen Niederschlag von Antimonkupfer oder von Arsenikkupfer. Platinchlorid zersetzt sie vollkommen, der Niederschlag ist Platin, verbunden mit dem Metall des Gases. Antimonwasserstoff wirkt nicht auf eine Lösung der arsenigen Säure, und umgekehrt Arsenikwasserstoff nicht auf eine Lösung von weinsaurem Antimonoxyd. — Sowohl Schwefelarsenik wie Schwefelantimon veranlassen, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure und Zink vermischt werden, die Bildung dieser Gase.

In jeder Beziehung zeigt dies, dass die Probe von Marsh nicht als specifisch für Arsenik betrachtet werden kann. Wenn beide Metalle gemischt vorkommen, so hat man jedoch immer den Ausweg, die Metalle aus dem Gase von glühendem Kupfer aufnehmen zu lassen, und vor dem Löthrohr das Antimon an dem Oxydbeschlag um die Probe, und das Arsenik an dem Knoblauchsgeruch zu entdecken.

Elektropositive Metalle Iridium. Abscheidung desselben aus dem Platinerz.

Das Iridium wird in der Porcellan-Fabrik zu Berlin als schwarze Farbe auf Porcellan angewendet. Der Vorsteher dieser Fabrik Frick *) hat

*) Poggend. Ann. XL, 209.

eine ausführliche Beschreibung der Art mitgetheilt, wie das Iridium aus den Rückständen, die in der Münze zu Petersburg bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser erhalten werden und im Handel zu haben sind, ausgezogen wird. Folgendes ist das Princip der Bereitung, in Betreff deren Einzelheiten ich auf die Abhandlung hinweisen muss. Das Iridium-Pulver, welches neben ein wenig Osmium-Iridium alle die Mineralien enthält, welche das Platinerz zufällig in kleinen Antheilen begleiten, nemlich: Zirkone, Chromeisen, Sand, u. drgl., wird mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpeter vermischt und im Porcellantiegel geschmolzen, bis sich kein Sauerstoffgas mehr entwickelt. Die erkaltete Masse wird in Wasser aufgelöst, die Lösung nebst dem Unaufgelösten in ein hohes Glas zum Klären gegossen, das Klare abgegossen, das Abgesetzte mit Wasser gewaschen, gelinde getrocknet und kochend mit Königswasser behandelt. Das Ungelöste, welches grösstentheils unveränderte Masse ist, wird aufs Neue mit Salpeter behandelt.

Die Lösung der geschmolzenen Masse im Wasser wird durch Verdunsten concentrirt, mit Salpetersäure vermischt, so dass sie schwach sauer wird; ein grösserer Ueberschuss der Säure könnte leicht eine Portion von dem Gefällten auflösen. Das dabei Gefällte wird auf einem Filtrum gewaschen. Die saure Lösung gibt bei der Destillation Osmiumsäure, die in Kalkmilch aufgefangen wird, und hinterlässt in der Retorte eine so chromhaltige Flüssigkeit, dass diese für den Bedarf der Fabrik zu Gute gemacht wird. Das gefällte Oxyd wird in einem Gemisch von Salzsäure und Salpe-

Digitized by Google

tersäure aufgelöst; das dabei ungelöst bleibende wird mit anderen Rückständen zusammen mit Salpeter behandelt. Die Lösung, mit Kalihydrat so übersättigt, dass sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, lässt beim Kochen Chromoxyd fallen, welches gesammelt wird.

Das Iridium ist in den Lösungen in Königswasser, welche von dem Rückstande nach dem Auskochen der gewöhnlichen Salzmasse mit Wasser erhalten wurden, enthalten. Diese Lösungen werden vermischt, verdünnt (Frick erwähnt nicht der Verdunstung derselben bis zum Verjagen der überschüssigen Salpetersäure, was doch sehr nützlich wäre), mit Salzsäure vermischt und das Iridium daraus durch Zink in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt, worauf 2 bis 3 Wochen hingehen. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb, sie wird verdunstet, die Masse gelinde aber lange geglüht, dann zuerst mit Wasser und hierauf mit Salzsäure ausgelaugt, und das ungelöst bleibende bei neuem Glühen mit Salpeter mit angewandt.

Nach dieser Methode liefert 1 Pfund des nach der Auflösung von Platinerz bleibenden Rückstandes nicht mehr als $3\frac{1}{2}$ Loth Iridium. Frick glaubt, dass der grössere Theil des Uebrigen Osmium sei, welches beim Glühen mit Salpeter als flüchtiges Oxyd verdampfe. Dies ist jedoch nicht mit meiner Erfahrung übereinstimmend. Bei meiner Arbeit über Iridium und Osmium zeigte sich, dass dieser Rückstand, welchen ich anfänglich aus dem Grunde anzuwenden vorzog, weil man ihn ohne Schwierigkeit pulverförmig hat, im Vergleich mit den harten Körnern von Osmium-Iridium, so wenig Osmium lieferte, dass ich mir

Digitized by Google

lieber die sehr grosse Mühe gab, diese Körner zu Pulver zu zerstossen, und daraus unendlich mehr Osmium erhielt, als aus dem Platinrückstand, obgleich diese Körner daneben beinahe ihr halbes Gewicht Iridium enthalten. — Die Frage, was das Fehlende in dem Platinrückstande ist, bleibt noch zu entscheiden übrig, im Fall die Methode seiner Abscheidung nicht grossen Verlust an Metall veranlasst hat.

Eine, allem Anscheine nach, weit vortheilhaftere und leichter ausführbare Methode für die Gewinnung von Iridium ist von Fellenberg*) angegeben worden. Man reibt den, nach der Auflösung des Platinerzes bleibenden Rückstand zum feinen Pulver, was von dem weniger feinen abgesiebt wird. Das letztere reibt man aufs Neue, so lange als noch Pulver davon erhalten wird. Dieses Pulver wird innig mit 6 Theilen kohlensaurem Kali oder Natron und 3 Theilen Schwefel vermischt, und in einem bedeckten Tiegel anfangs gelinde und hierauf stark bis zum völligen Glühen erhitzt, so lange sich Zeichen von fortgehendem Schwefel zeigen. Hierbei verbindet sich das Osmium und Iridium mit Schwefel; nach beendigter Operation wird das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst und die wohl ausgewaschenen Schwefelmetalle getrocknet. Die trockne Masse wird in ein Porcellanrohr gelegt und dadurch ein Strom von trocknem Chlorgas geleitet. Sobald der Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, wird die Kugel oder das Rohr gelinde erhitzt, wobei Chlorschwefel und Schwefel weggehen, die, wenn man

---

*) Poggend. Ann. XLI, 210.

nicht will, nicht condensirt zu werden brauchen. Sobald diese aufhören zu erscheinen, wird die Temperatur gelinde bis zum Glühen erhöhet, und die Operation beendet, wenn das Chlorgas eine Weile unabsorbirt durchgegangen ist. Dann wird das Feuer weggenommen und der Chlorstrom fortgehen gelassen, bis der Apparat kalt geworden ist. Es bleibt nun Iridiumchlorid zurück, welches sich mit orangegelber Farbe sogleich in Wasser löst mit Zurücklassung solcher Theile des angewandten Materials, auf welche die Operation nicht eingewirkt hatte. Dieses Chlorid enthält jedoch Osmium. Will man dieses entfernen, so leitet man, nachdem der Chlorschwefel sich zu zeigen aufgehört hat, das Chlorgas, anstatt über Chlorcalcium, durch Wasser, bevor es zu dem Metalle geht; dann werden Osmiumsäure und Salzsäure auf Kosten des Wassergases gebildet, die fortgehen und aufgefangen werden können. Die Operation muss aber so lange fortgesetzt werden, als sich noch Osmiumsäure verflüchtigt. Das Iridium kann hierauf aus dem Chlorid entweder durch Zink geschieden werden, oder, was viel zuverlässiger ist, durch kohlensaures Alkali, womit man das Chlorid im Ueberschuss vermischt, zur Trockne verdunstet und gelinde glüht, wobei das Iridium in Gestalt von Sesquioxydul zurückbleibt *).

---

*) Hr. Fellenberg hat seitdem gefunden, dass das erhaltene Schwefeliridium alkalihaltig war, dass es nur in Folge dieses Alkaligehalts durch die Behandlung mit Chlor eine in Wasser lösliche Verbindung gab, dass also seine Methode von der im Jahresb. XV, p. 145 angegebenen, nämlich Glühen des mit Kochsalz gemengten Platinrückstandes

Bunsen *) hat angegeben, dass das Iridium in Quantitäten von 1 Gramm schmelzbar sei in der Flamme eines der Apparate, wie sie zum Erhitzen von Kalkcylindern zum Behuf microscopischer Vorstellungen angewandt zu werden pflegen. Es wird hierzu auf Kohle gelegt. Das specif. Gewicht des geschmolzenen Metalls ist 15,93. Diese Art, das Iridium zu schmelzen ist ungefähr dieselbe, wie die, um Platin oder Eisen auf Kohle zu schmelzen. Das Metall verbindet sich mit Kohle und Kiesel und die neue Verbindung ist weit leichter schmelzbar, als das reine Metall. Meine Versuche haben gezeigt, dass das Iridium in das Ende eines Thonpfeifenstiels eingeschmolzen werden kann, ohne dass sich spitze Kanten auf dem Metall abgerundet zeigen, und das natürliche Iridium hat ein grösseres specifisches Gewicht, als Platin. Bei Bunsens Versuchen ist also offenbar Kohlen- und Kiesel-Iridium hervorgebracht und geschmolzen worden. Eine solche Platinverbindung haben wir längst als weit leichter schmelzbar, als reines Platin, gekannt.

Vergoldung auf nassem Wege.

In England hat man angefangen, zum Vergolden, anstatt Quecksilberamalgam auf trocknem Wege, eine Auflösung von Goldoxyd in Kali anzuwenden, und hat gefunden, dass diese eben so gut und sicher vergoldet, weniger kostet und nicht der Gesundheit der Arbeiter, die sonst allzu oft durch die Quecksilberdämpfe zerrüttet wird, nach-

---

in feuchtem Chlorgas keine Vortheile gewährt, welche letztere denn wohl auch dem von Frick angegebenen Verfahren bei weitem vorzuziehen sein möchte. W.

*) Poggend. Ann. XLI, 207.

theilig ist. — Diese Angabe ist von Schubart *) in dem Gewerbinstitut zu Berlin geprüft und bestätigt worden. Man löst Gold in Königswasser, verdunstet die Lösung im Wasserbade bis zum Verflüchtigen der überschüssigen Säure, löst das Goldchlorid in seiner 130fachen Menge Wassers auf und setzt 7 Mal so viel zweifach-kohlensaures Kali hinzu, als das Goldchlorid an Gewicht betrug. Silber, Kupfer, Messing, Argentan und Eisen werden in einem kochenden Bade davon vergoldet. Beim Silber ist die Berührung mit einem polirten Eisendraht, der es elektronegativ macht, erforderlich, so dass sich das Gold metallisch darauf niederschlägt, und Eisen bedarf der Bekleidung mit einem dünnen Kupferhäutchen, indem man es in eine verdünnte, mit ein wenig Kochsalz vermischte Auflösung von Kupfervitriol taucht, bevor es eingelegt wird. Das Goldhäutchen wird hinreichend dick, um die Färbung mit einem Gemisch von Kochsalz, Salpeter und Alaun zu gestatten, welches jedoch für das Poliren u.s.w. dünner aufgelegt werden muss. Wenn die Goldlösung zu erschöpft ist, um eine gute Vergoldung zu bewirken, so vermischt man sie mit Alkohol und kocht, wodurch das Gold metallisch und vollständig niederfällt, was man dann nach dem Auswaschen wieder in Goldchlorid verwandelt. Man kann darin das Alkali auch mit Salzsäure sättigen, und hierauf das Gold mit schwefelsaurem Eisenoxydul ausfällen.

Palladium in Gold.

Johnson **) hat die Art beschrieben, wie

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 339.

**) Journ. für pract. Chemie, XI, p. 313.

Gold und Palladium im Grossen aus dem palladiumhaltigen Gold, welches nesterweise in den Eisenerzlagern auf der Grube *Gorgo Soco* in Brasilien vorkommt, geschieden wird. Das palladiumhaltige Gold kommt hier in solcher Menge vor, dass das Palladium sich nun zu einem nicht so besonders hohen Preise im Handel findet, während es früher für eine grosse Seltenheit gehalten wurde. Man schmilzt das Gold mit der $2\frac{1}{2}$fachen Menge Silber unter Zusatz von Salpeter und Borax als Fluss. Dann wird das Metall granulirt und mit Salpetersäure nach den gewöhnlichen Vorschriften der Quartscheidung behandelt, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt. Aus der Lösung, welche Silber, Palladium, Kupfer, Blei und bisweilen ein wenig Platin enthält, wird das Silber mit Kochsalz ausgefällt und aus dem Niederschlage durch Reduction auf nassem Wege erhalten. Die ausgefällte Lösung hält die anderen Metalle gelöst zurück. Man fällt sie mit Zink aus und löst den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure. Zu der erhaltenen gesättigten Lösung setzt man ätzendes Ammoniak, welches das Palladiumoxydul anfangs fällt und hierauf wieder auflöst, mit Zurücklassung von Bleioxyd und Platinoxyd, wenn diese in der Lösung enthalten sind. Wird der Ueberschuss von Ammoniak vorsichtig mit Salzsäure gesättigt, so fällt Palladiumchlorür-Ammoniak, $PdCl + NH^3$, in Gestalt eines gelben Pulvers nieder, während Kupfer mit sehr wenigem Palladium in der Flüssigkeit zurückbleibt. Das gelbe Pulver wird gewaschen, worauf es durch Glühen die Hälfte seines Gewichts an metallischem Palladium liefert, während Salmiak, Salzsäure

und Stickgas weggehen. Die Ausfällung dieser Verbindung zur Abscheidung des Palladiums ist neu, bequem und weniger kostbar, als die vorher angewandte Methode mit Quecksilbercyanid.

Lampadius, welcher diese Methode mittheilt, fügt hinzu, dass diese neue Abscheidungsart des Palladiums zeige, dass, wenn man Platin oder Iridium frei von Palladium haben wolle, dieses vorher aus der gemeinschaftlichen Lösung mit Quecksilbercyanid ausgefällt werden müsse, bevor Salmiak zugesetzt werde*). Diese Anmerkung ist nicht richtig. Wird Salmiak zu einer Auflösung von Platin, Iridium und Palladium gemischt, so wird Pd Ɇl + NH⁴ Ɇl gebildet, d. h. ein Salz, worin der Ammoniakgehalt des ersteren Salzes in Chlorammonium verwandelt ist. Dieses Salz ist sehr leichtlöslich in Wasser, und enthält nur 37,45 Procent Palladium. Es bleibt in der Lösung zurück, wenn die entsprechenden Salze von Platin- und Iridium-Chlorid durch Chlorammonium ausgefällt werden.

Silber. Bestimmte Verbindung seines Oxyds mit Bleioxyd.

Wöhler**) hat gefunden, dass, wenn eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Bleioxyd, die letztere im Ueberschuss, in Kalihydrat getropft wird, so dass die Oxyde ausgefällt werden, und man diese hierauf mit mehr Kalihydrat behandelt, sich Bleioxyd auflöst, aber eine darin völlig unauflösliche Verbindung zurückbleibt, die gelb gefärbt ist, sich am Lichte schwärzt, beim Glühen, unter Zurücklassung eines Gemisches von Bleioxyd und metallischem Silber, Sauer-

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 315.

**) Journ. für pract. Chemie, XI, 448.

Digitized by Google

stoffgas ausgibt, und aus 34,23 Silberoxyd und 65,77 Bleioxyd $= \dot{A}g + 2\dot{P}b$ besteht.

Quecksilber. Löslichkeit desselben im Wasser.

Bekanntlich gab man nach älteren medicinischen Vorschriften als ein unschuldiges aber wirksames Mittel gegen Würmer ein mit Quecksilber gekochtes Wasser. Es wurde später aus dem Grunde verworfen, weil man es für ungereimt hielt, dass sich Quecksilber in dem Wasser aufgelöst befinden könne. Wiggers *) hat das Verhalten untersucht und gefunden, dass das Wasser wirklich ein wenig von dem Metall aufnimmt. 8 Unzen des mit Quecksilber gekochten und klar davon wieder abgegossenen Wassers wurden mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und im Wasserbade bis auf einige wenige Tropfen Rückstand verdunstet. In diesen war die Gegenwart von salpetersaurem Quecksilber unverkennbar. Die Menge ist so geringe, dass Wiggers die Vermuthung aufstellt, dass das Wasser, nachdem daraus durch Kochen der Luftgehalt ausgetrieben worden, Quecksilbergas absorbirt enthalte.

Quecksilberoxyd, löslich in Wasser.

Marchand **) hat die von Donovan und Guibourt angegebene Löslichkeit von Quecksilberoxyd im Wasser, welche von Ure wieder geläugnet wurde, bestätigt. Reines, von aller Säure freies Quecksilberoxyd gab eine Lösung, die durch Schwefelwasserstoff braun wurde und den Veilchensaft grün färbte. Das Oxyd löst sich in viel grösserer Menge auf als das Metall in der vorhergehenden Lösung.

*) Poggend. Ann. XLI, 440.

**) Poggend. Ann. XLII, 459.

Digitized by Google

Amalgame von Nickel, Kobalt, Mangan und Iridium.

Böttger*) hat von einigen Metallen die früher noch nicht bekannt gewesenen Amalgame hervorgebracht, nemlich von Nickel, Kobalt, Mangan und Iridium. Man erhält sie, wenn Natriumamalgam mit höchst concentrirten Lösungen ihrer Chlorüre in Wasser übergossen wird, und von Iridium mit dem Natriumdoppelsalz. Das Natrium oxydirt sich grossentheils auf Kosten des Wassers und bildet Oxyd; aber ein Theil davon verbindet sich mit dem Chlor, und das Metall wird von dem Quecksilber aufgenommen, welches ein bei weitem nicht gesättigtes Amalgam liefert, das aber durch Abdestillirung von Quecksilber so concentrirt erhalten werden kann, dass es nicht mehr fliesst, oder zähe und teigig wird. Das Mangan gibt, sonderbar genug, von den 3 ersten Metallen das meiste Metall an das Quecksilber ab, und das Nickel am wenigsten. Das Manganamalgam zersetzt das Wasser nach ungleicher Sättigung ungleich heftig. Das weniger gesättigte zeigt hier und da langsam entstehende Blasen von Wasserstoffgas, die durch Zusatz von ein wenig freier Säure etwas häufiger werden; berührt man dann aber das Amalgam mit einem elektronegativeren Metall, z. B. Platin, so wird die Gasentwickelung ganz tumultuarisch. Dies ist einer von den auffallenden Beweisen für die Contacts-Elektricität, als *primum movens* in dem Spiel der Verwandtschaft. Das Iridiumamalgam wird sogleich dick erhalten und das Iridium verliert beim Glühen seinen Quecksilbergehalt nicht völlig. Kochende Salpetersäure zieht den Rückstand aus.

---

*) Journal für pract. Chemie, XII, 350.

Digitized by Google

Vermeintliches Bleioxydhydrat.

Payen *) hat angegeben, dass, wenn man zu einer verdünnten Lösung von essigsaurem Bleioxyd kaustisches Ammoniak in grossem Ueberschuss mischt und die Flasche verschliesst, nach einigen Tagen daraus farbenlose, klare Octaëder krystallisiren, die das Licht stark brechen. Payen fand, dass sie Bleioxyd ohne Spur von Essigsäure waren; aber als er sie erhitzte, gaben sie eine Spur von Feuchtigkeit aus, deren Gewicht er einer Verbindung von 3 Atomen Bleioxyd mit 1 Atom Wasser entsprechend fand. Die Krystallform, welche dem wasserfreien Bleioxyd angehört, sei es auf trocknem oder nassem Wege erhalten, stellt jedoch offenbar allen chemischen Wassergehalt in Abrede, der also nur hygroscopisch gewesen ist.

Wismuth. Zustand von Inactivität darin.

Die Eigenschaft des Eisens, durch Berührung mit elektronegativen Metallen gewissermaassen in deren elektronegativen Zustand überzugehen, wie wir im letzten Jahresberichte S. 116 gesehen haben, scheint diesem Metall nicht ausschliesslich anzugehören, sondern sie findet auch bei einigen anderen Metallen, wiewohl immer in viel geringerem Grade, statt. Versuche von Andrews **) zeigen, dass sie auch das Wismuth besitzt. Wird Wismuth in Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht gelegt, so löst es sich darin mit Heftigkeit auf. Aber dies hört sogleich auf, wenn man das Wismuth in der Säure mit Platin berührt. Bisweilen fängt es wieder an, aufgelöst zu werden, wie vorher; gewöhnlich aber bleibt es in dem veränderten Zustande; so bald die Berüh-

*) L'Institut. № 222, p. 393.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 554.

Digitized by Google

rung mit dem Platin aufhört, bedeckt sich das Wismuth mit einer schwarzen Haut, die bald verschwindet, und darauf liegt es blank, und die Säure wirkt unbedeutend oder sehr wenig darauf.

Bei Kupfer und Zinn zeigt sich das Verhalten auch, dass sie nemlich bei der Berührung mit Platin in Salpetersäure bedeutend weniger als vorher aufgelöst werden, aber nicht bei Arsenik, wenn nicht die Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt ist. Dann hört die Auflösung durch Berührung mit Platin auf.

Schönbein *) hat Andrews's Versuche mit Wismuth wiederhohlt und richtig gefunden. Schönbein fügt hinzu, dass für jedes Mal, wo das inactiv gewordene Wismuth mit Platin berührt wird, nach dessen Wegnahme die vorübergehende schwarze Oxydhaut gebildet werde. Schönbein versuchte vergebens, das Wismuth nach den übrigen für das Eisen wirksamen Methoden (Jahresbericht 1838) inactiv zu machen. Es glückte ihm nur, wenn er das Wismuth in salpetrige Säure und unmittelbar darauf in Salpetersäure tauchte.

Kobalt und Nickel können nicht inactiv gemacht werden.

Er gibt ferner an, dass Kobalt und Nickel bei den Versuchen, die er damit anzustellen Gelegenheit gehabt habe, nicht inactiv gemacht werden konnten.

Reines Nickeloxyd.

Anthon **) hat eine Methode zur Reindarstellung des Nickeloxyds angegeben, die im Folgenden besteht: das Nickelerz wird in Salpetersäure aufgelöst und diese Lösung gegen das Ende durch

*) L. and E. Phil. Mag. XI, 544.

**) Buchners Repert. Z. R. IX, 44.

Wärme unterstützt. Aus der mit der 5fachen Menge Wassers verdünnten Lösung wird das Kupfer und Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, die Lösung filtrirt, eine Weile bis zur Verwandlung des Eisensalzes in Eisenoxydsalz gekocht, mit kohlensaurem Kali bis nahe zur Sättigung oder selbst bis zur anfangenden Fällung des Eisenoxyds vermischt, wieder eine Weile gekocht, wobei das Eisenoxyd niederfällt, dann ein wenig mehr Kali zugesetzt, so dass eine kleine Portion Nickeloxyd gefällt wird, noch eine Weile gekocht, wobei, im Fall etwas Eisenoxyd in der Lösung zurückgeblieben ist, dieses von dem gefällten Nickeloxyd ausgeschieden wird. Die Lösung ist nun von Kupfer, Arsenik und Eisen befreit. Nun bleibt noch übrig, die Oxyde von Kobalt und Nickel zu scheiden, worin eigentlich das Eigenthümliche von Anthon's Methode besteht. Dies geschieht auf die Weise, dass man die filtrirte Lösung mit einer Lauge von kaustischem Kali vermischt, bis das Nickeloxyd fast, aber nicht ganz vollständig ausgefällt ist, und man die noch schwach grüne Lösung dann mit dem Niederschlag kocht, wobei das gefällte Kobaltoxyd das Nickeloxyd ausfällt und aufgelöst wird.

Diese Reinigungsmethode kann schwerlich völlig zuverlässig sein, wenn sie auch vielleicht einigermaassen als technische Methode brauchbar ist. Denn erstlich beruht es gänzlich auf der Grösse des Kobaltgehalts, wie viel Nickeloxyd in der Lösung zurückgelassen werden soll, wobei nichts anders als der Zufall bestimmt, ob man es getroffen habe, dass hinreichend zurückgeblieben ist; sodann hat das Oxyd des Kobalts die

Eigenschaft, sich während dem Kochen auf Kosten der Luft zu grünem Kobaltoxyd zu oxydiren, worauf es dem Nickeloxyd gleicht, auch in mehreren chemischen Verhältnissen, und das Nickeloxyd nicht mehr ausfällt. Ich habe bei meiner Analyse des Bohumilitzer Meteoreisens *) die Chemiker auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht.

Eisen. Passiver Zustand desselben.

Schönbein *) hat seine vorhin erwähnten Versuche über den passiven Zustand des Eisens fortgesetzt und eine Menge recht interessanter Variationen im Verhalten und der Art, ihn zu entdecken, hinzugefügt. Ich halte es für überflüssig, hier darüber zu berichten. Sie beruhen alle auf einem und demselben Princip und werden wahrscheinlich, wenn sie genauer verfolgt werden, Veranlassung zu eben so zahlreichen kleinen Variationen geben, wie ehedem auf Veranlassung des Einflusses der Contacts-Elektricität auf die Nerven des Frosches beschrieben wurden. — Ich muss daher in Betreff derselben hier auf die Abhandlungen darüber hinweisen, und will nur das Factum anführen, dass von allen Stoffen, die das Eisen passiv machen, keiner das Bleisuperoxyd zu übertreffen scheint, besonders wenn das Eisen in seinem passiven Zustande, als positiver Leitungsdraht von einer elektrischen Säule, in einer Lösung eines Bleisalzes sich mit einer Schicht von diesem Oxyd überkleidet hat. Andere Arten, das Oxyd auf dem Eisen zu befestigen, geben zwar dasselbe Resultat, aber weder so stark, noch so anhaltend. Unter der elektrochemischen Wirk-

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1832, p. 106.

**) Poggend. Ann. XL, 193. XLI, 41 und 45.

Digitized by Google

samkeit eines solchen, durch Belegung mit Bleisuperoxyd negativen Eisendrahts wird der Ueberzug jedoch bald zerstört, dadurch nemlich, dass das Superoxyd entweder von dem Eisen, oder von dem Wasserstoff, oder selbst von dem elektrischen Strom, welcher den Sauerstoff an den entgegengesetzten Pol zu führen strebt, reducirt wird.

Noad*) hat einige, mit denen von Schönbein im Uebrigen übereinstimmende Versuche beschrieben, woraus er den Schluss zieht, dass der passive Zustand des Eisens auf seiner Eigenschaft beruhe, während dieses Zustandes für den elektrischen Strom nicht leitend zu sein. Schönbein hat jedoch gezeigt, dass das Eisen in diesem Zustande die elektrische Säule entladet und in Wasser Sauerstoffgas entwickelt. Noad hat offenbar die Eigenschaft, während des passiven oder elektronegativen Zustandes keinen elektrischen Strom zu erregen, für die nicht leitende Eigenschaft genommen. Allerdings ist der passive Zustand ein noch zu lösendes Räthsel, aber er wird ein solches immer für die bleiben, welche die Wirkung der Contacts-Elektricität läugnen.

Verbesserung von schlechten Eisen beim Puddlings-Frischen.

Für Verbesserungen in der Gewinnung von gutem Eisen durch das Puddlings-Frischen hat Schafhäutel in England ein Patent auf eine Methode genommen**), die folgendes theoretisches Princip hat: Schwefel, Phosphor und Arsenik bilden mit Chlor flüchtige Verbindungen, die, wenn das Eisen einer Einwirkung von Chlor ausgesetzt wird, davon abzutreiben sein müssen.

---

*) L. and E. Phil. Mag. X, 276.

**) Journ. für pract. Chemie, XII, 1.

Digitized by Google

Werden Kochsalz, Thon und Braunstein vermischt, so entstehen beim Glühen des Gemenges Natron-Aluminat, Manganoxydoxydul und Chlor. Daher schreibt er vor, $1\frac{3}{4}$ Pfund Braunstein, $3\frac{3}{4}$ Pfund Kochsalz und 22 bis 23 Loth Töpferthon sehr genau zu mischen und dieses Gemenge, während dem Frischen von 1 Schiffpfund Roheisen in kleinen Portionen von $\frac{1}{2}$ Pfund einzumischen und genau mit dem Eisen durchzuarbeiten. Die hierdurch veranlassten, in England angestellten Versuche sollen eine gute Wirkung gezeigt haben. Andere haben es ohne Wirkung gefunden. Das letztere ist am wahrscheinlichsten, denn in der Theorie für die Operation scheint der kleine Umstand vergessen zu sein, dass das Eisen eine grössere Verwandtschaft zum Chlor hat, als irgend einer der Körper, die man damit vereinigen will. Engelhardt hat vorgeschlagen, während dem Puddlings-Frischen Wasser aufzusprützen, um bei dessen Zersetzung durch das Eisen, Arsenik und Schwefel mit Wasserstoff zu verbinden. Das Wasserstoffgas kann wirklich den Schwefel, der in dem Theil des Metalls, welcher von dem Wasser oxydirt wird, enthalten ist, wegführen, aber nicht aus mehr, weil das metallische Eisen den Schwefel von Wasserstoffgas trennt, und das Arsenikwasserstoffgas nicht bei höheren Temperaturen gebildet, sondern das gebildete zersetzt wird. Diese Verbesserungsmethoden versprechen also sehr wenig.

Reduction des Eisens, und Verbindung desselben mit Kohle durch Cämentation.

Im vorigen Jahresberichte, S. 132, führte ich das Resultat von einigen Versuchen an, die von Leplay und Laurent angestellt werden *sollten*. Diese Versuche sind nun auch wirklich angestellt

Digitized by Google

worden [1]). Gewöhnlich werden die Eisenerze in Kohlentiegeln reducirt. Das Eisenerz wird nämlich in einen mit Kohlenpulver ausgefutterten Tiegel gelegt, wobei es nicht allein durch und durch zu Metall reducirt wird, sondern sich auch mit Kohle zu Roheisen verbindet. Dies nun wird Reduction durch Cämentation genannt, weil das Eisen reducirt wird, ohne dass mehr als ein geringer Theil vom Erz mit der Kohle in Berührung ist. Von diesem zuletzt erwähnten Theil der Operation, nemlich der Reduction, haben Versuche eine genügende Erklärung gegeben, und zwar durch folgende recht interessante Versuche. Ein, an dem einen Ende verschlossenes Porcellanrohr wurde horizontal in einen Ofen gelegt. Durch das offene Ende wurde eine längliche Kapsel von Platin eingebracht, auf welcher ein Stück Kohle lag, darauf eine eben solche Kapsel, auf welcher ein natürlicher Krystall von Eisenoxyd lag. Die Oeffnung des Rohrs wurde mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Rohr ging, welches zum Auffangen des Gases zu einem Quecksilberapparat ging. Dann wurde das Rohr bis zum starken Glühen erhitzt und das Gas in dem Apparate aufgesammelt. Anfänglich war das Gas ein Gemisch von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas, am Ende fast nur Kohlenoxydgas. Als sich kein Gas mehr entwickelte, wurde der Versuch beendet. Nach dem Erkalten fand sich der Krystall in metallisches Eisen verwandelt. Die Erklärung des auf den ersten Blick unerwarteten Resultats ist einfach. Auf Kosten der in

[1]) Annal. de Ch. et de Phys. LXV, 403.

Digitized by Google

dem Rohr, neben Kohle und Eisenoxyd, eingeschlossenen Luft, wird zuerst Kohlensäure und darauf Kohlenoxydgas gebildet. Von diesem letzteren, welches sich auf Kosten des Eisenoxydes zu Kohlensäure oxydirt, wird das Eisen reducirt, während dem die Kohlensäure von der Kohle wieder in Kohlenoxydgas verwandelt wird, welches von Neuem Antheile von Eisenoxyd reducirt, und dieses geht so fort, bis aller Sauerstoff aus dem Eisenoxyde weggenommen worden ist; dann hat sich in dem Quecksilberapparat so viel mit Kohlensäure vermischtes Kohlenoxyd angesammelt, als von dem Sauerstoff des Eisenoxyds gebildet werden konnte. Hiermit ist also die Reduction des Eisens im Kohlentiegel genügend und richtig erklärt.

In dem im vorhergehenden Jahresberichte angeführten, vor dem Versuche gezogenen Resultat ist auch mit begriffen, dass das Kohlenoxyd von dem metallischen Eisen wieder in Kohlensäure verwandelt werde, während sich das Eisen mit Kohle zu Roheisen verbinde. Daher wurde in mehreren Versuchen Kohlenoxydgas über geschmeidiges Eisen geleitet, aber das Eisen blieb geschmeidig, und zeigte, dass es immer besser sei, seine Resultate erst nach angestellten Versuchen zu ziehen. Das vor dem Versuche angegebene Resultat „dass das Kohlenoxyd alle Metalloxyde reducire und alle Metalle mit Kohle verbinde", muss nun zu dem, freilich schon längst bekannten Resultat umgeändert werden, dass das Kohlenoxyd *viele Metalloxyde reducirt* aber *nicht alle*, z. B. nicht die Oxyde von Mangan, Cerium, Titan und Chrom, dass es aber *kein Metall* mit Kohle verbindet.

Nun versuchten sie verschiedene Stoffe in einem verschlossenen Apparate, innerhalb einer starken Umgebung von Kohle, aber ohne die Möglichkeit einer Berührung mit derselben, einer 6 Stunden lang anhaltenden Hitze in einem Porcellanofen auszusetzen, und fanden 1) dass ein weicher Eisendraht von 5 Millimeter Dicke nach dem Versuch Härtung annahm und zu Stahl geworden war; 2) dass ein faustdickes Stück Blutstein reducirt war und beim Umschmelzen*) weisses Gusseisen gab; 3) dass verschiedene andere Eisenerze ein gleiches Resultat geben; 4) dass die Oxyde von Kobalt, Nickel und Wolfram reducirt wurden; 5) dass die Oxyde von Cerium, Chrom und Titan unverändert blieben, der Braunstein aber zu Manganoxydul reducirt wurde; 6) dass schwefelsaure Baryt- und Kalkerde zu Schwefelmetallen reducirt wurden, und 7) dass Schwefelzink unverändert blieb. Die Reductionen sind im Vorhergehenden erklärt, aber die Verbindung mit Kohle bei dem reducirten Eisen, die dem Kohlenoxydgas nicht mehr zugeschrieben werden kann, erklären sie aus dem Umstande, dass die gewöhnliche Holzkohle Wasserstoff enthält (und dies ist unbestreitbar); bei einer höheren Temperatur wird er in Gestalt von Kohlenwasserstoff ausgetrieben, und daraus nimmt das Eisen den Kohlenstoff auf, während das Wasserstoffgas ihn aus der Kohle ersetzt. Dieser letztere Umstand ist jedoch nicht ganz so sicher, als dass Wasserstoff in der Kohle

*) Der Ausdruck ist unklar: „a été fondu dans une forge"; aber man muss voraussetzen, dass es in einem Tiegel ohne Zusatz von Kohle geschmolzen wurde.

Digitized by Google

enthalten ist, und lässt also in der Erklärung des Resultats noch eine von ihnen zugegebene Unsicherheit übrig. — So weit ist ihre Arbeit gemeinschaftlich gewesen. Aber Laurent hat sie nachher allein fortgesetzt. „Da bekanntlich, sagt er, ein fester Körper nicht in einen anderen festen Körper eindringen kann", so war er ganz überzeugt, dass Kohle so stark erhitzt, dass darin kein Wasserstoff mehr zurückgehalten wird, wie z. B. Kohle welche an der Form des Hohofens herausgefallen ist, nicht die Eigenschaft besitzt, ein darauf gelegtes Eisenstück in Roheisen zu verwandeln. Aber, wie er auch seinen Versuch anstellte, so erhielt er Roheisen. Da dieses ganz gegen seine Theorie war, so blieb keine andere Erklärung übrig, als dass die Kohle flüchtig sei und das Eisen durch Verdichtung des Kohlengases mit Kohle verbunden werde. Mit Le-Play gemeinschaftlich hatte er jedoch vorher gefunden, dass das Eisen, auf geringem Abstand von einer vorher stark erhitzten Kohle, und bis zu der Temperatur, bei welcher das Roheisen schmilzt, erhitzt, keinesweges mit Kohle verbunden werde, aber er fand nun, dass, wenn sie sich einander berühren, wenn auch nur auf wenigeren Punkten, Gusseisen aus der ganzen Eisenmasse gebildet werde. Laurent's Schluss, dass dies ausweise, dass die Kohle dabei Gasform annehme (warum nicht gleichwohl das Eisen?), legt dar, wie es geht, wenn man nur Beweise für einen vorgefassten Satz sucht, gegen dessen Richtigkeit man das Resultat des Versuchs nicht als Zeugniss gelten lässt. Aus Macintosh's bekannten Versuchen ist es bekannt, dass Stabeisen sich zuerst in Stahl und

Digitized by Google

am Ende in Gusseisen verwandelt, wenn es bei einer Temperatur, bei der es noch nicht schmilzt, in Kohlenwasserstoffgas erhitzt wird. Dabei ist es eigentlich nicht die Verwandtschaft des Eisens, welche die Kohle von dem Wasserstoff scheidet, sondern die Temperatur; denn die Kohle setzt sich überall innerhalb des erhitzten Apparats ab. Das Eisen verbindet sich in der Oberfläche mit Kohle bis zur Sättigung, und die nächste Schicht darunter theilt die Kohle mit der äusseren Schicht; die darunter befindliche Schicht nimmt einen Theil von dem auf, was jene aufgenommen hat, und so fährt die Kohle fort, sich allmälig in der Eisenmasse zu verbreiten. Dies ist unsere gewöhnliche Theorie über die Verbindung mit Kohle durch Cämentation, und wäre sie unrichtig, so dürfte aus Roheisen gar kein Stabeisen hervorgebracht werden können, weil nicht alle Theile des Roheisens unmittelbar von dem oxydirenden Fluss berührt werden können, aber die Kohle theilt sich da, nach demselben Gleichgewichts-Princip, von Innen nach Aussen mit.

Eisenoxydul reducirt Kupferoxyd zu Oxydul.

Levol*) hat das ganz natürliche, aber vorher nicht beobachtete Verhalten bemerkt, dass wenn eine gleiche Anzahl von Atomen Kupferoxyd und Eisenoxydul zusammen aus einer Lösung ihrer Salze gefällt werden, der Niederschlag eine Verbindung ist von Kupferoxydul mit Eisenoxyd; $\dot{Cu}^2 + \dot{Fe}^2$ wird verwandelt in $\dot{\bar{Cu}} + \dddot{Fe}$, und entspricht mehreren der Verbindungen, die das Eisenoxyd mit den Oxydulen von Eisen, Mangan und Zink bildet. Löst man eine gleiche Anzahl von

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 320.

Atomen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul in Wasser auf und setzt kaustisches Ammoniak, welches sonst das Eisenoxydul unvollständig fällt, zu, so fallen sie nieder und, wenn das Ammoniak im Ueberschuss hinzukommt, so wird das Kupferoxydul ohne Farbe aufgelöst, während Eisenoxyd-Ammoniak zurückbleibt. — Will man wissen, ob eine grüne Lösung Kupfer oder Nickel enthält, so mischt man ein Eisenoxydulsalz hinzu und fällt mit Ammoniak im Ueberschuss. War es Nickel, so erhält sich die Flüssigkeit blau.

Salze. Verhalten der schwefelsauren Salze zur Kohle.

Gay-Lussac*) hat über die Reduction der schwefelsauren Salze mit Kohle sehr interessante Versuche angestellt.

Schwefelsaures Zinkoxyd und Kohle liefern bei dunklem Rothglühen schweflige Säure und Kohlensäure und lassen Zinkoxyd mit Kohle gemengt zurück, die, wenn die Hitze alsdann vermehrt wird, Zink liefern. Wird dagegen die Hitze sehr schnell bis zum Weissglühen gesteigert, so bekommt man Kohlensäure, während Schwefelzink zurückbleibt. Dies beruht hierbei nicht auf der Menge von Kohle, sondern nur auf der Temperatur.

Schwefelsaures Eisenoxydul gibt auf dieselbe Weise, bei mässiger Hitze, schweflige Säure und Kohlensäure, 4 Volumen der ersteren gegen etwas mehr als 1 Volum der letzteren, während Eisenoxyd (*oxide rouge*) zurückbleibt. Diese Angabe von einem so sicheren Chemiker, wie Gay-Lus-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 431.

sac, muss sicherlich richtig sein; damit es aber so sei, ist nothwendig vorauszusetzen, dass nicht mehr Kohle hinzukomme, als erforderlich ist, um 1 Atom Sauerstoff aus 2 Atomen schwefelsauren Eisenoxyduls wegzunehmen, weil die Kohle selbst mit dessen Oxyd beim anfangenden Glühen das Eisen zu Metall reducirt. Gay-Lussac hat jedoch nicht die Nothwendigkeit, die Menge der Kohle für dieses Resultat abzupassen, angeführt. *Schwefelsaures Mangan* liefert ein Gemenge von Oxydul und Schwefelmangan, vielleicht ein Oxysulfuret.

Schwefelsaures Nickeloxyd gibt metallisches Nickel, schweflige Säure und Kohlensäure. Das Nickel enthält sehr wenig Schwefelnickel. Ich bin ganz überzeugt, dass schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Nickeloxyd bei gleicher Temperatur und gleichen Verhältnissen von Kohle, gleiche Resultate liefern.

Schwefelsaures Bleioxyd gibt Schwefelblei, wenn die Menge der Kohle dazu hinreichend ist. Bei weniger Kohle wird ebenfalls Schwefelblei gebildet, wenn dann aber die Temperatur erhöht wird, so wird dadurch der Ueberschuss von schwefelsaurem Bleioxyd zersetzt, es entwickelt sich schweflige Säure und Bleioxyd bleibt zurück. Vielleicht ist dies auch die richtige Erklärung des Resultats, welches mit dem Eisenoxydulsalze erhalten wurde.

Schwefelsaures Kupferoxyd liefert beim dunklen Glühen metallisches Kupfer, schweflige Säure und Kohlensäure, bei rascher und starker Hitze wird zugleich Schwefelkupfer gebildet.

Schwefelsaures Silberoxyd und *Quecksilberoxydul* geben ebenfalls reines Metall.

Digitized by Google

Rammelsberg hat die Untersuchung über die Cyanmetalle fortgesetzt, wovon einige Resultate in dem vorigen Jahresbericht, S. 150 und S. 169, angeführt wurden. Er hat nun folgende Salze beschrieben: Cyanmetalle.

Cyanzinknatrium, NaCy + ZnCy, erhalten durch Auflösen von Cyanzink in dem Natriumsalz, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättern aus einer sehr concentrirten Lösung mit 5 Atomen Krystallwasser, welches erst bei + 200° vollkommen daraus weggeht.

Cyanzinkbarium, BaCy + 2ZnCy, fällt farblos und wasserfrei nieder, wenn eine Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurer Baryterde vermischt wird.

Cyanzinkblei, PbCy + 2ZnCy, wird wie das vorhergehende dargestellt, es gleicht diesem, enthält kein Alkali, und wird durch lange fortgesetztes Waschen theilweise zersetzt.

Cyannickel, NiCy auf die früher bekannte Art erhalten durch Vermischen von Cyanwasserstoffsäure mit essigsaurem Nickeloxyd, wobei es blassgrün niederfällt, beim Trocknen aber dunkelgrün wird. Es enthält auf 2 Atome Cyannickel, 3 Atome Wasser, von dem bei + 100° nichts weggeht, sondern erst zwischen + 180° und 200°.

Cyannickelkalium, KCy + NiCy, schon früher bekannt, hat Rammelsberg, mit 2 verschiedenen Proportionen Wasser krystallisirt gefunden. Das eine vorher bekannte, orangefarbene, enthält 2 Atome Salz gegen 1 Atom Wasser. Das andere ist mehr braun gefärbt und enthält 1 Atom von jedem.

Cyankobalt, CoCy, ist ein zimmetbraunes Pul-

Digitized by Google

ver, welches 3 Atome Wasser enthält, die es erst in höherer Temperatur verliert, wobei es denn blau wird. Beim Abschluss der Luft erträgt es $+300^0$ ohne zersetzt zu werden, in der Luft aber wird es bei $+250^0$ leicht entzündet.

Kalium-Mangancyanid, $3K\mathrm{Cy} + \mathrm{Mn}\,\mathrm{Cy}^3$. Dieses mit dem rothen Kaliumeisencyanid analog zusammengesetzte Salz entsteht, wenn eine Lösung von Mangancyanür in einem grossen Ueberschuss von Cyankalium verdunstet wird. Es fällt Manganoxydhydrat nieder, welches theils auf Kosten der Luft, theils auf Kosten des Wassers gebildet ist, in dem letzteren Fall, gleichwie es bei der Bildung des entsprechenden Kobaltsalzes stattfindet, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, während das übrig bleibende Mangan die ganze Quantität von Cyan behält. Die Veränderung geht also mit und ohne Zutritt der Luft vor sich. Die filtrirte Lösung ist braun und liefert nach der Verdunstung kleine rothbraune, in Wasser leichtlösliche Krystalle, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Ihre Auflösung in Wasser fällt die Kupfersalze grau, die Bleisalze braun, die Manganoxydulsalze rothgelb, die Eisenoxydulsalze hellblau; die Eisenoxydsalze werden dadurch nicht gefällt; salpetersaures Silberoxyd gibt damit einen gelbbraunen Niederschlag, der mit einem Ueberschuss von Silbersalz und Salpetersäure zinnoberroth ist, und beim Waschen braun wird.

Kupfercyanid. Bekanntlich wird der rothgelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine Lösung von Cyankalium in eine Lösung von einem Kupfersalz tropft, und welcher, ohne Zweifel mit Recht, als Kupfercyanid betrachtet wird,

Digitized by Google

während er noch in der Flüssigkeit liegt, unter Entwickelung von Cyangas hellgrün und krystallinisch. Dies hat man für einen Oxydationsprocess gehalten. **Rammelsberg** hat nun gezeigt, dass es nur darin besteht, dass dabei $1/3$ von dem Cyan weggeht und dafür Wasser gebunden wird, so dass von $3Cu\overline{Cy}$ entsteht $\overline{Cu}\overline{Cy} + Cu\overline{Cy} + 5\dot{\overline{H}}$. Diese Krystalle sind microscopisch, stark glänzend, prismatisch. Bei $+ 100^0$ werden sie unter Verlust von Wasser und Cyan in Kupfercyanür verwandelt, ohne dass sie ihre Form verändern. Salzsäure bildet damit die gewöhnliche dunkelgefärbte Auflösung von Chlorür-Chlorid und entwickelt Cyanwasserstoffsäure. Kali und Ammoniak färben sich damit blau.

Kalium-Kupfercyanür. **Leopold Gmelin**, der dieses Salz zuerst darstellte, gibt an, dass bei seiner Bereitung immer 2 Salze erhalten würden, eins in gelben Prismen und eins in farblosen Rhomboëdern. **Rammelsberg** erhielt das prismatische Salz farbenlos. Es wird in geringerer Menge als das rhomboëdrische gebildet. Es schiesst in Prismen an, die oft zu dünnen, durchsichtigen Blättern abgeplattet sind. Es krystallisirt zuerst und darauf das andere. Das prismatische Salz wird durch Wiederauflösung in Wasser unter Absatz eines weissen Pulvers von Kupfercyanür in das rhomboëdrische verwandelt, so dass seine Lösung beide enthält. Es besteht aus $K\overline{Cy} + \overline{Cu}\overline{Cy}$. Das rhomboëdrische Salz wird oft in grossen Krystallen erhalten, die sich an der Luft nicht verändern, und aus $3K\overline{Cy} + Cu\overline{Cy}$ bestehen.

Kalium-Quecksilbercyanid, dessen Analyse im vorigen Jahresberichte aufgenommen wurde, wird

durch Salzsäure gänzlich zersetzt, welche Cyanwasserstoffsäure austreibt, aber nicht durch Salpetersäure, die das Cyankalium unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt und das Cyanid unangegriffen zurücklässt. Das Doppelsalz fällt Eisenoxydulsalze gelbbraun, Zink-, Blei- und Silbersalze weiss, und aus Kupfersalzen nur Kupfercyanid, wobei das Quecksilbercyanid in der Lösung zurückbleibt. Das Doppelsalz, welches von dem Cyanid mit chromsaurem Kali gebildet wird, fand er aus $2\dot{K}\dddot{Cr} + 3Hg\,Cy$ zusammengesetzt.

Cyangoldkalium fand er aus $KCy + AuCy^3$ bestehend; das krystallisirte schien 3 Atome Wasser, auf 2 Atome Salz zu enthalten.

Cyanpalladiumkalium wird erhalten, wenn man Palladiumcyanür in Cyankalium auflöst. Es schiesst in farblosen, durchsichtigen, an der Luft unveränderlichen Blättern an, die aus $KCy + PdCy + \dot{H}$ bestehen.

Cyaniridiumkalium besteht aus $2KCy + IrCy$, und weicht also von dem entsprechenden Platinsalze ab, welches nur 1 Atom Cyankalium enthält. Roger's Angabe der Existenz eines Cyanchroms (Jahresb. 1836, S. 185) fand er unrichtig. Der Niederschlag, welcher aus Chromalaun durch Cyankalium erhalten wird, enthält kein Cyan, sondern ist nur Chromoxydhydrat.

Ueber doppelte Cyanmetalle sind auch von Bette*) Versuche angestellt worden. Er hat *Strontiumcyanür* und *Magnesiumcyanür* genauer untersucht, die er von einigen Chemikern unrich-

*) Annalen der Pharmacie, XXII, 148, und XXIII, 115.

Digitized by Google

tig beschrieben fand. Er bereitete sie durch Auflösen der kohlensauren Erden in eisenhaltiger Blausäure (Wasserstoffeisencyanür). Das *Strontiumsalz* bildet blassgelbe, rhombische Prismen mit abgestumpften Seitenkanten und schief abgestumpften Enden, gewöhnlich sechsseitige Prismen bildend mit 2 breiteren Seiten bis zur Tafelform. Das Salz wird von 2 Theilen kalten und von weniger als 1 Theil kochenden Wassers aufgelöst. Es verwittert an der Luft und enthält 15 Atome Krystallwasser.

Das *Magnesiumsalz* bildet, wie Hagen vorher schon gezeigt hatte, gelbe, zerfliessende Krystalle, die nach Bette 10 Atome Wasser enthalten.

Ausserdem hat er näher, als vor ihm L. Gmelin, die Eigenschaften der Verbindungen des Eisencyanids mit Cyannatrium, — Ammonium, — Calcium und Magnesium beschrieben, von denen das Natriumsalz 2, das Ammoniumsalz 6, das Kaliumsalz 10, und das Magnesiumsalz 17½ (?) Atome Wasser enthält. Er hat ferner ein Tripelsalz beschrieben, welches aus 1 Atom Kaliumeisencyanid und 2 Atomen Bariumeisencyanid besteht. In Rücksicht der Einzelheiten dieser Angaben muss ich, um nicht zu weitläufig zu werden, auf seine Abhandlung verweisen.

Quecksilbercyanid mit Schwefelcyanmetallen.

E. Böckmann*) hat eine neue Klasse von Cyandoppelsalzen, zwischen Quecksilbercyanid und Schwefelcyanmetallen, dargestellt, dadurch dass die Auflösung dieser vermischt und verdunstet wird, worauf dann das Doppelsalz anschiesst.

Das *Kaliumsalz* schiesst in farbenlosen breiten

*) Annal. der Pharmacie, XXII, 153.

Digitized by Google

Blättern oder glänzenden langen Nadeln an und besteht aus $K\text{€}y + 2Hg\text{€}y$.

Das *Bariumsalz* krystallisirt in glänzenden Schuppen und hat gleiche Zusammensetzung. Das *Calciumsalz* in weissen, glänzenden Blättern, und das *Magnesiumsalz* fällt in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers nieder; alle diese enthalten auf 2 Atome Quecksilbercyanid 1 Atom des Schwefelcyanmetalls.

Kaliumsalze. Cyankalium. Clark*) hat ein Salz gefunden, welches aus Spalten und an den Verankerungen des Hohofens auf dem Eisenwerk Clyde in England ausgewittert war, und welches aus einem Gemisch von 53,4 Cyankalium und 45,8 kohlensaurem Kali bestand. Das Cyan darin rührte offenbar von dem Stickstoffgehalt der angewandten Steinkohlen her. Der Hohofen wurde mit heisser Luft betrieben.

Kaliumeisencyanür. In Deutschland wird das Cyaneisenkalium im Grossen nach folgendem Princip bereitet**): Knochenfreie thierische Abfälle werden verkohlt. 65 Theile dieser Kohle werden mit 2 Theilen Eisenfeile sehr genau vermischt. Dann werden 75 Theile Pottasche in einem eisernen Kessel geschmolzen und so stark erhitzt, dass die geschmolzene Masse nicht erstarrt, wenn das Kohlengemisch in kleinen Portionen eingerührt wird. Wenn die Pottasche hinreichend erhitzt ist, wird von dem Kohlengemisch eingetragen und mit einem eisernen Haken, der in dem Schmelzgefäss steht, umgerührt. Die Masse bläht sich auf und steigt über, wenn dies

*) Poggend. Ann. XL, 315.

**) Annal. der Pharmacie, XXIII, 160.

nicht durch neuen Zusatz von Kohle und fleissiges Umrühren verhindert wird, bis dass das Aufblähen von Neuem droht, dann wird mehr Kohle zugesetzt, und damit fährt man fort, bis alles eingemischt ist. Die sich entwickelnden Gase, denen viel Kalium beigemischt ist, entzünden sich und brennen mit hoher Flamme. Gegen das Ende bläht sich die Masse nicht mehr auf und kommt in dicken Fluss. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, wird die Masse mit einer eisernen Kelle zum Erkalten in ein anderes Eisengefäss gebracht und der Kessel von Neuem gefüllt. Jede Operation dauert ungefähr 6 Stunden. Die Masse wird in Stücke zerschlagen, die nicht grösser sein dürfen als eine geballte Hand, in dem Wasser aufgelöst, welches bei der vorhergehenden Operation als Waschwasser gedient hatte, und dessen Temperatur man nicht $+ 95^0$ übersteigen lässt, die Lösung zum Klären hingestellt, klar abgezapft, zu einem specif. Gewicht von 1,27 bei einer $+ 95^0$ nicht übersteigenden Temperatur verdunstet und zum Krystallisiren abgegossen. Die Mutterlauge wird nach einigen Tagen abgegossen, zu einem specif. Gewicht von 1,49 verdunstet und, nachdem sie dann ihre Krystalle abgesetzt hat, zur Anwendung mit mehr Pottasche für eine neue Operation eingetrocknet. In Betreff der übrigen Einzelheiten weise ich auf die ausführlichere, oben citirte Angabe hin.

Wöhler *) hat gefunden, dass kohlensaures Kali, wenn es mit fein vertheilter Kohle innig gemischt ist, wie es z. B. durch Verkohlen des — Zweifach kohlensaures Kali.

*) Poggend. Ann. XLI, 392.

Weinsteins erhalten wird, Kohlensäuregas mit einer solchen Begierde einsaugt, dass das Gefäss, in welchem das Kohlensäuregas auf die schwach angefeuchtete Masse geleitet wird, mit einem Bad von kaltem Wasser abgekühlt werden muss, um die Zersetzung des bereits gebildeten Bicarbonats zu vermeiden. Nach dem Sättigen wird die Masse mit Wasser von $+ 30^0$ bis $+ 40^0$ ausgelaugt, worauf die noch warm filtrirte Lösung beim Erkalten das Bicarbonat absetzt.

Arsenigsaures Kali.

Simon *) hat gefunden, dass das arsenigsaure Kali auf directem Wege selten ohne Ueberschuss von Säure erhalten werden kann, wenn es nicht eingetrocknet und bei Abschluss der Luft erhitzt wird, wobei es unter Aufblähen ein wenig Wasser abgibt und endlich bei höherer Temperatur unter Abgabe von ein wenig arseniger Säure schmilzt. Nach dem Erkalten ist die Masse emailweiss, aber nicht frei von Arseniksäure. Besser wird es erhalten, wenn man arsenigsaure Baryterde durch schwefelsaures Kali zersetzt; dann befindet es sich in seinem völligen Sättigungs-Zustande, was man daran erkennt, dass der weisse Niederschlag, welchen es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt, beim Erwärmen sich nicht schwärzt, was dagegen bei dem übersättigten stattfindet. Das Salz reagirt und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Salpetersaures Kali-Natron.

Loose **) hat gefunden, dass, wenn gleiche Theile salpetersaures Kali und Natron in 3 Theilen kochendem Wasser aufgelöst, und lang-

*) Poggend. Ann. XL, 442.

**) Pharmaceut. Centralblatt, 1837, 505.

sam zur Krystallisation erkalten gelassen werden, ein aus beiden zusammengesetztes Doppelsalz in seideglänzenden, ½ Zoll langen, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst.

Hermann *) hat bei der Reinigung der rohen Soda durch starke Abkühlung der gelatinösen Mutterlauge oft farbenlose, rhomboëdrische Krystalle erhalten, die einen scharfen, kaustischen Geschmack besitzen und sich an der Luft nicht verändern. Bei der Analyse wurden sie bestehend gefunden aus: Kieselsaures Natron.

Kieselsäure .	22,666
Natron . . .	22,959
Wasser . .	54,375.

$= \dot{N}a^3 \dddot{S}i^2 + 24\dot{H}$.

Marchand **) hat die Veränderung untersucht, die das Glas durch schwefelsaures Ammoniak erleidet. Das saure Salz schmolz beim Erhitzen in einem Glasgefäss bei + 140°, ohne dann früher eine Veränderung, als bei + 280° zu erleiden, wo dann Ammoniak fortging und ein Gemisch von schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammoniak sublimirt wurde (Es wäre zu untersuchen gewesen, ob nicht der Rückstand, gerade wenn dieses anfängt, unter Entwickelung von Stickgas sich in unterschwefelsaures Ammoniak verwandelt habe). Von diesem Augenblick an wurde das Glas tief eingefressen, bis in die Hälfte der Masse, es zersprang und aus den Rissen witterte schwefelsaures Kali aus. Schwefelsaures Ammoniak.

*) Journal für pract. Chemie, XII, 894.

**) Poggend. Ann. XLII, 576.

Digitized by Google

Schwefligsaures Ammoniak ohne Wasser.

Im Jahresberichte 1836, S. 167 führte ich die Versuche von H. Rose über ein neues Salz an, welches dieser ausgezeichnete Chemiker aus wasserfreiem Ammoniakgas durch Sättigen mit trocknem schwefligsauren Gas erhalten hatte, und welches er als ein Salz von schwefligsaurem Ammoniak betrachtete, welches durch Wasser nicht in schwefligsaures Ammoniumoxyd verwandelt werde. Forchhammer*) hat über die Natur dieses Salzes eine andere Ansicht aufgestellt. Bei der Bildung des Salzes hat er bemerkt, dass zwei verschiedene Körper entstehen, die, wiewohl sie vermischt hervorgebracht werden, doch dem Ansehen nach stellenweise unterschieden werden können. Von diesen ist der eine weiss und der andere pommeranzengelb. Auf Veranlassung dieses Umstandes vermuthet Forchhammer, dass in dem Vereinigungs-Augenblicke die Hälfte der schwefligen Säure zu Schwefel reducirt werde, und 1 Atom von ihrem Sauerstoff an die andere Hälfte der schwefligen Säure abgebe und diese in Schwefelsäure verwandele, während das andere Atom Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff aus der Hälfte des Ammoniaks sich zu der ganzen andern Hälfte des Ammoniaks hinzuaddire und damit Ammoniumoxyd bilde, mit dem sich die Schwefelsäure zu einem weissen Salz verbinde. Was dann aus dem reducirten Schwefel und dem Übrigen vom Ammoniak, was zu der Zusammensetzung des Amids übergegangen ist, entsteht, ist *Schwefelamid* $= S + NH^2$. Dies ist die pommeranzengelbe Verbindung. Das schwefelsaure Ammonium-

*) L'Institut. № 220, p. 315.

oxyd wird von Wasser aufgelöst, und das Schwefelamid davon auf die Weise zersetzt, dass Ammoniak und schweflige Säure gebildet werden; da aber dabei doppelt so viel Ammoniak gebildet wird, als die neugebildete schweflige Säure sättigen kann, so müsste die Lösung des vermeintlichen schwefligsauren Ammoniaks im Wasser freies Ammoniak enthalten, was auch Forchhammer stets fand, auch wenn die neue Verbindung sich in überschüssigem schwefligsauren Gas gebildet hatte und also vor der Einwirkung des Wassers kein freies Ammoniak enthalten konnte. Die erhaltene Auflösung besteht also aus 2 Atomen schwefelsaurem und 1 Atom unterschwefelsaurem Ammoniumoxyd. Forchhammer glaubt, dass dies die Eigenthümlichkeiten erkläre, welche die Auflösung des neuen Salzes mit den Fällungsmitteln zeige. Vergleicht man jedoch die von Rose angegebenen Thatsachen, z. B. dass das frisch aufgelöste Salz durch stärkere Säuren unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt wird, ohne eine Spur von Schwefel fallen zu lassen, so sieht man leicht ein, dass Forchhammers Ansicht nur zu dem, auchvon Rose ausgemittelten Zustand passt, wo nemlich die Salzlösung nach dem Erhitzen schwefelsaures und unterschwefelsaures Ammoniak enthält. H. Rose*) hat die Untersuchung des Salzes später wieder aufgenommen, woraus sich das Resultat ergeben hat, dass die Verbindung der Gase nur in einem Verhältnisse erfolgt, nemlich zu gleichen Volumen, und sie ist dann $= \text{N̶H}^3\ddot{S}^2$; sie ist, wenn sie über Queck-

*) Poggend. Ann. XLII, 415.

silber aus absolut trocknen Gasen hervorgebracht wird, krystallisirt und ungemengt; enthalten sie aber die geringste Feuchtigkeit, so bekommt man ein weisses Salz eingemengt, als Folge der Zersetzung durch Wasser. Sie ist, so bald aller Ueberschuss von Ammoniakgas weggeführt ist, durchaus nicht alkalisch, und die schweflige Säure darin kann auf Kali übertragen werden. Hieraus folgt, dass die von Forchhammer gegebene Ansicht durch Thatsachen nicht unterstützt wird.

Chlorschwefel-Ammoniak. Ein ebenfalls nicht leicht zu lösendes Problem bieten verschiedene von Mertens *) beschriebene Verbindungen dar. Mertens hat nemlich den Chlorschwefel in Maximo und Minimo mit Ammoniakgas verbunden und dabei feste Verbindungen erhalten, die er Ammoniak-Schwefel-Chlorid und Ammoniak-Schwefel-Chlorür nennt.

Das *Ammoniak-Schwefel-Chlorid* wird aus den Bestandtheilen unter starker Wärmeentwickelung gebildet, ist flockig, dunkelbraun mit einem Stich ins Purpurfarbene, leicht, flüchtig, neutral, schmeckt salzig und stechend. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, erhitzt sich, raucht und riecht nach schwefliger Säure, bis am Ende nur Salmiak zurückbleibt, wozu jedoch einige Tage erfordert werden. Von Wasser wird es zersetzt, es wird schweflige Säure frei, die Flüssigkeit enthält Salmiak, unterschwefligsaures Ammoniak, und setzt eine braungelbe, teigige Masse ab, aus Schwefel und unzersetztem Chlorid. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es aufgelöst. Das Hinzukommen der geringsten Menge von Wasser gibt

---

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser., III, 432.

Veranlassung zur Fällung von Salmiak, wonach es also scheinen möchte, als wäre dieses Salz in der condensirten Masse nicht fertig gebildet.

Das *Ammoniak-Schwefel-Chlorür* wird unter weniger starker Erhitzung gebildet, ist hellgelb und weniger leicht veränderlich. Durch die Feuchtigkeit der Luft wird es langsam, und beim Auflösen in Wasser sogleich zersetzt. Aus seiner Lösung in Alkohol wird durch Wasser Schwefelmilch gefällt.

Schwefelchlorid mit Ammoniak.

Nachdem Mertens seine Versuche bekannt gemacht hatte, ist dieser Gegenstand von Soubeiran*) völlig erforscht worden, bei welcher Gelegenheit es ihm auch glückte, den bereits S. 101 erwähnten Schwefelstickstoff zu entdecken.

Wird Schwefelchlorid, SCl, (d. h. die höhere Chlorverbindungsstufe von Schwefel, welche man erhält, wenn man einen mit Chlor gesättigten Chlorschwefel destillirt, während ein Strom von Chlorgas durch den Destillations-Apparat geht) in kleiner Menge, z. B. zu einigen Tropfen nach einander, einer grösseren Menge kalt erhaltenen Ammoniakgases so ausgesetzt, dass eine besondere Erhitzung nicht stattfinden kann, so vereinigt sich das Schwefelchlorid mit dem Ammoniak, und man bekommt eine anfänglich grünliche und darauf citronengelbe, pulverförmige Substanz, die aus 1 Atom Chlorid und 2 Doppelatomen Ammoniak $= SCl + 2NH^3$ besteht. Soubeiran's Analysen stimmen damit völlig überein und zeigen gleichzeitig, dass eine geringe Zersetzung nicht völlig vermieden werden kann, so dass kleine und va-

*) Journ. de Pharmacie, XXIV, 49.

rürende Portionen von Schwefel und Ammoniak immer darin eingemengt enthalten sind. Dieser Körper verliert in trockner Luft ein wenig Ammoniak. In höherer Temperatur, von + 35° bis 40° wird er langsam, von + 100° schneller, und darüber noch rascher zersetzt, man erhält Stickgas, Ammoniakgas, Schwefel, Schwefelstickstoff in feinen Krystallen, und Salmiak.

Von kaltem Wasser wird er langsam, von warmem aber schnell zersetzt. Im ersten Augenblick bildet er eine gelbe Lösung und Schwefelstickstoff fällt nieder; aber nach einer Weile ist die Masse wieder farbenlos, die gelbe Lösung und der Schwefelstickstoff sind wieder zersetzt worden, und das Resultat ist Salmiak und unterschwefligsaures Ammoniak in der Flüssigkeit, so wie eine geringe Menge eines weissen Pulvers, welches der der Verbindung mechanisch eingemengte freie Schwefel ist und ungelöst bleibt. Wird nach der ersten Einwirkung des Wassers die Flüssigkeit sogleich filtrirt, so kann man $\frac{1}{3}$ vom Schwefelstickstoff erhalten, der übrige geht verloren. Die gelbe Lösung gehört aller Wahrscheinlichkeit nach einer Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelstickstoff an, die weiter unten angeführt werden soll.

Der rothe Körper, welchen Mertens untersucht hat, ist eine Verbindung von Schwefelchlorid mit 1 Doppelatom Ammoniak = $\mathrm{S}\mathrm{Cl} + \mathrm{NH}^3$, aber er hat ihn nicht rein gehabt. Man bekommt ihn, wenn das Schwefelchlorid in der Kälte mit Ammoniakgas verbunden wird, indem man dieses in kleinen Mengen nach einander zuleitet. Er ist ein rothbraunes Pulver von eigenthümlichem Ge-

Digitized by Google

ruch, dem des Chlorschwefels etwas ähnlich. Der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, verwandelt er sich allmälig in den vorhergehenden, wobei er erst grünlich und dann gelb wird. Von Wasser wird er mit braungelber Farbe aufgelöst, wobei eine braune, weiche Masse zurückbleibt, die in der Wärme allmälig grün und am Ende gelb wird, und dann Schwefel ist, der ein wenig Schwefelstickstoff und Ammoniak zurückhält. Er ist nicht pulverförmig, sondern bildet eine Masse. Auch die Flüssigkeit verliert ihre Farbe und setzt Schwefel ab, der Salmiak, Salzsäure und unterschweflige Säure enthält. In kaltem Wasser geschieht dieselbe Zersetzung, aber dazu sind mehrere Tage erforderlich; wird freies Ammoniak zugesetzt, so erfolgt sie sogleich.

Wenn dieser Körper für sich bis $+100^{0}$ erhitzt und in dieser Temperatur eine Weile erhalten wird, so verändert er seine Farbe in Gelb, und besteht dann aus 1 Atom Salmiak und 1 Atom einer Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelstickstoff $= S\mathrm{Cl} + NS^{3}$. Es geht davon beim Erhitzen nichts weg. Von Ammoniakgas, welches er absorbirt, wird er erst grün und dann blau. Er löst sich in kaltem Wasser und bildet damit eine gelbe Lösung, die nach einer Weile braun wird und eine braune Substanz absetzt, und damit endigt, dass sie nach einigen Tagen ganz zersetzt und farbenlos wird. Scheidet man die braune Substanz ab und wäscht sie mit wasserfreiem Alkohol und darauf mit kochendem wasserfreien Aether, so bekommt man sie rein. Bei der trocknen Destillation liefert sie gleiche Volumina Ammoniakgas und Stickgas, und lässt Schwe-

fel zurück. Wasser zieht daraus unterschwefligsaures Ammoniak aus und lässt Schwefel zurück. Von Alkohol, der ein wenig Kalihydrat enthält, wird sie mit einer schönen und tiefen Amethystfarbe aufgelöst, die bald verschwindet, während sich unterschwefligsaures Kali bildet (Vergl. Jahresb. 1837. S. 71). Diese Farbe scheint einem Schwefelsalz vom Stickstoffsulfid anzugehören und wird auch, wiewohl nicht so schön, erhalten, wenn der Alkohol Schwefelnatrium aufgelöst enthält. Der braune Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus $\overline{N}+\overline{N}\overline{H}^3+7S$. Ist er eine Verbindung von $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\overline{N}}+\overset{\prime\prime}{\overline{N}}\overline{H}^3$, oder von $N^2S^7+\overline{N}\overline{H}^3$?

Schwefelchlorür mit Ammoniak.

Wird Schwefelchlorür, $S^2\overline{Cl}$, zu flüssigem Ammoniak gemischt, so zersetzen sie sich einander mit grosser Heftigkeit und entwickeln einen rothen Dampf. Wird aber das Chlorür durch ein Rohr bis auf den Boden eines etwas verdünnten und besonders gut abgekühlten Ammoniaks eingebracht und die einfallenden Tropfen damit wohl umgerührt, so entwickelt sich nichts Gasförmiges, das Chlorür wird zersetzt und lässt eine rothe Masse ungelöst zurück, die, wenn sie sich für einen Versuch in hinreichender Menge gebildet hat, sogleich herausgenommen und in mehrere Male gewechseltem eiskalten Wasser malaxirt wird, so lange dieses noch etwas auszieht. Man bekommt sie dann ziemlich rein, aber stets mit ein wenig Schwefel mechanisch gemengt. Dieser Körper besitzt die Eigenschaft, sich in der Luft, in Wasser und Ammoniak zu erhitzen und allmälig zu zersetzen. Unter Wasser wird er ohne Entwickelung von etwas Gasförmigem zersetzt, er löst sich

darin auf mit Zurücklassung des mechanisch eingemengten Schwefels, dessen Menge nach ungleich gut geleiteten Bereitungsoperationen variirt. Die Flüssigkeit enthält Salmiak, unterschwefligsaures Ammoniak und freies Ammoniak; Chlor und Schwefel sind darin in Verhältnissen enthalten, welche $\overline{\mathrm{Cl}} + 4\mathrm{S}$ entsprechen. **Soubeiran** zieht daraus den Schluss, dass das Uebrige Ammoniak und Stickstoff gewesen sei, und dass der rothe Körper aus $\mathrm{S}\overline{\mathrm{Cl}}\overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^3 + \overline{\mathrm{N}}\mathrm{S}^3\overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^3$ zusammengesetzt betrachtet werden könne. Die Schwierigkeit, ihn in einiger Menge zu bekommen, verhinderte, die Analyse vollständiger zu machen, die jedoch wahrscheinlich nöthig ist, um mit Sicherheit seine Zusammensetzung kennen zu lernen.

Stickstoff-sulfid.

Um den Schwefelstickstoff oder das *Stickstoffsulfid* hervorzubringen, bedient man sich am besten des rothen Schwefelchlorid-Ammoniaks, $\overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^3 + \mathrm{S}\overline{\mathrm{Cl}}$, welches leicht ohne Wärmeentwickelung und bei geringerem Zutritt von Ammoniakgas gebildet wird, welches man dann durch Einbringen und Verweilen in reinem und trocknem Ammoniakgas sich sättigen lässt, worin es sich am Ende in die gelbe Verbindung, welche 2 Doppelatome Ammoniak enthält, verwandelt. Dadurch dass der Chlorschwefel Ammoniak in kleinen Portionen aufzunehmen Gelegenheit hat, erhitzt er sich weniger und die Verbindung kann ziemlich frei von einer Einmengung von Salmiak und Schwefel erhalten werden. Wenn das gelbe Schwefelchloridammoniak mit Wasser übergossen wird, so zersetzt es sich auf die angegebene Weise, und eine Portion Schwefelstickstoff bleibt ungelöst, die auf ein Filtrum genommen, mit kaltem Was-

ser so lange gewaschen, als dieses durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird, dann von Wasser durch concentrirten Alkohol befreit, von Alkohol ausgepresst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Wenn er nun eingemengten Schwefel enthält, so muss er mit wasserfreiem Aether gekocht werden, worin sich der Schwefel mit sehr wenig von der Stickstoffverbindung auflöst, die, wenn sie rein ist, von Wasser allmälig ohne Rückstand aufgelöst wird, im entgegengesetzten Fall aber den mechanisch eingemengten Schwefel ungelöst zurücklässt. — Das Stickstoffsulfid besitzt folgende Eigenschaften: Es ist grün oder gelb; grün, wenn es aus basischem Schwefelchloridammoniak bereitet ist, dadurch erhalten, dass man Schwefelchlorid sogleich einem Ueberschuss von Ammoniak ausgesetzt hat; gelb, wenn es aus dem neutralen Schwefelchloridammoniak bereitet ist, welches man langsam mit Ammoniak sich hat übersättigen lassen. Bei + 100° geht die grüne Farbe in Gelb über, so wie auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur, wenn es von Ammoniakgas berührt wird oder von Dämpfen von Schwefelchlorid, die es jedoch keinesweges absorbirt, und aus dem Gelben geht es dann nicht in Grün zurück. Es ist geruchlos, beim Erwärmen aber riecht es ganz eigenthümlich. Im ersten Augenblick ist es geschmacklos, schmeckt aber gleich darauf scharf, was bald verschwindet. Es wird leicht elektrisch, ist nicht flüchtig, sondern wird bei + 140° ruhig zersetzt in Stickgas, welches weggeht, und in Schwefel, welcher zurückbleibt. Beim raschen Erhitzen wird es mit Verbrennungserscheinung, und in verschlossenen Gefässen

mit Explosion zersetzt. Es explodirt auch durch einen starken Schlag und verwandelt sich dabei in Schwefel und Stickgas, in welcher Beziehung es den Chlorstickstoff nachahmt. Zuweilen bekommt man es in kleinen Krystallen sublimirt, wenn basisches Schwefelchloridammoniak in einem Destillationsgefäss erhitzt wird, aber es bildet sich dann in den gasförmigen Produkten der Destillation. Von kaltem Wasser wird es aufgelösst und sehr langsam zersetzt, so dass darauf mehrere Tage hingehen. Dabei verwandelt es sich in unterschweflige Säure und Ammoniak, woraus seine Zusammensetzung geschlossen werden kann. Es besteht nemlich aus NS^3, und liefert bei der Zersetzung durch Wasser $2NH^3 + 3\ddot{S}$. Von warmem Wasser oder von Wasser, welches freies Alkali enthält, wird es sogleich zersetzt. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Zersetzung, aber dann wird die unterschweflige Säure zersetzt, wobei sich Schwefel abscheidet. Von Alkohol und Aether wird es höchst unbedeutend aufgelöst. Aus der Aetherlösung setzt es sich beim Erkalten krystallinisch ab. Von Schwefelchlorid wird es mit rother Farbe aufgelöst. Mit Schwefelalkalien verbindet es sich zu dunkelen hyacinthrothen Salzen, die sich in Auflösung bald zersetzen und die Farbe verlieren.

Salpetersaures Ammoniak und Salmiak.

Ueber die Löslichkeit verschiedener im Wasser unlöslicher Basen und Salze in Auflösungen von salpetersaurem Ammoniak und Salmiak sind von Brett*) Untersuchungen angestellt worden,

*) L. and E. Phil. Mag. X, 95 und 333.

Digitized by Google

ähnlich denen im vorigen Jahresberichte, S. 148, angeführten von Wittstein. Diese Beobachtungen verdienen insbesondere die Aufmerksamkeit der Analytiker, und sind von vielem Werth, aber die Mittheilung der Einzelheiten würde hier zu weitläufig werden, in deren Beziehung ich auf die Abhandlung*) verweisen muss. Die Versuche weisen aus, dass der grösste Theil der unlöslichen Salze und Oxydhydrate die Zusammensetzung dieser Ammoniaksalze verändert und dabei neue lösliche Verbindungen hervorbringt. Die Oxydhydrate veranlassen die Bildung löslicher, basischer Salze, in welchen das hinzugekommene Oxyd der Verwandtschaft des freigewordenen Ammoniaks das Gleichgewicht hält.

Kohlensaure Kalkerde. Künstlich nachgemachter Dimorphismus derselben.

Gustav Rose**) hat eine sehr interessante Untersuchung über die künstliche Hervorbringung der beiden Krystallformen der kohlensauren Kalkerde angestellt. Der Umstand, dass der Tropfstein in der Form des Kalkspaths anschiesst, während dagegen der Sprudelstein, welcher aus dem heissen Carlsbader Wasser abgesetzt wird, die Form des Arragonits besitzt, führte ihn zu der Vermuthung, dass hier, gleichwie bei mehreren anderen Salzen, beim Anschiessen der Temperatur-Unterschied die Ursache der ungleichen Krystallform sei. Beim Verdunsten einer Portion der Lösung des Bicarbonats der Kalkerde in Wasser bei gewöhnlicher Lufttemperatur, und

---

*) Sie ist ausserdem aufgenommen worden in dem Journal de Pharmacie, XXIII, 229; und in den Annalen der Pharmacie, XXIII, 132.

**) Poggend. Ann. XLII, 353.

Digitized by Google

einer anderen Portion davon im Wasserbade, bekam er aus der ersteren nur Kalkspath-Rhomboëder, und aus der letzteren war die Hauptmasse in der Form des Arragonits angeschossen, aber mit rhomboëdrischen Krystallen untermengt. Diese Krystalle sind jedoch mehrentheils so klein, dass die Unterscheidung derselben der Beihülfe des Vergrösserungsglases bedarf, welches nicht der Fall ist mit den Rhomboëdern, welche während einer sehr langsamen Abdunstung der Kohlensäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur gebildet werden. Das specif. Gewicht der letzteren war 2,718 bis 2,719, und das der ersteren 2,806 bis 2,836. Auch die Niederschläge der kohlensauren Kalkerde zeigen diese Verschiedenheiten. In der Kälte bekommt man einen formlosen Niederschlag, der die von Ehrenberg beschriebene Structur der formlosen Niederschläge im Allgemeinen hat, oder Ringe kleine Stäbchen bildend, und die Form ist, welche die Kreide besitzt; aber diese Form wird bald gewechselt, wenn nicht die Masse trocknet, bevor der Niederschlag zu schweren Körnern, von denen jedes Korn ein Rhomboëder ist, zusammenfällt. Der formlose Niederschlag hat dasselbe specif. Gewicht, wie diese. Fällt man dagegen eine heisse Lösung von Chlorcalcium mit einer ebenfalls heissen Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man einen lockeren Niederschlag, der gänzlich aus microscopischen Arragonit-Krystallen besteht, und welcher, schnell gewaschen und getrocknet, sich unverändert erhält, und ein specif. Gewicht =2,909 besitzt. Bleibt er in der Flüssigkeit, so ist dieses den andern Tag auf 2,883 und, nach 8 bis 10 Tagen,

Digitized by Google

auf 2,72 gesunken, und er ist unter Beibehaltung der äusseren Form in jedem Krystallpartikelchen in ein Aggregat der rhomboëdrischen Form verwandelt. Bekanntlich zerfällt der Arragonit in Krystallen durch Erhitzen bis nahe zum Glühen, und dieses wird, für eine Umsetzung zu der rhomboëdrischen Form gehalten. Rose hat dies dadurch bewiesen, dass er davon das specif. Gewicht bestimmte, welches 2,709 ist.

Kohlensaure Talkerde in der Arragonitform.

Die kohlensauren Salze von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, welche in der Form des Arragonits anschiessen, haben nicht dahin gebracht werden können, in der Rhomboëderform anzuschiessen. Aber die kohlensaure Talkerde gibt die Arragonitform, und in grösseren krystallinischen Theilen, als die Kalkerde, wenn ihr Bicarbonat im Wasserbade verdunstet wird. Dieser Dimorphismus, so wie auch die Hervorbringung der wasserfreien neutralen kohlensauren Talkerde auf künstlichem Wege, waren vorher unbekannt.

Arsenigsaure Kalkerde.

Simon *) hat die arsenigsaure Kalkerde untersucht. Es existiren zwei Salze davon, von denen das eine ein neutrales, und das andere ein saures ist. Das erstere wird erhalten, wenn man Kalkwasser mit einer Lösung der arsenigen Säure fällt, ohne dass der ganze Gehalt der Kalkerde ausgeschieden wird. Es besteht aus $2\dot{C}a^2\ddot{A}s + 3\dot{H}$. An der Luft zieht es Kohlensäure an und verwandelt sich in ein Gemisch von kohlensaurer Kalkerde und dem folgenden Salz. Dies wird erhalten, wenn man ein Alkali mit so viel arseni-

*) Poggend. Ann. XL, 417.

Digitized by Google

ger Säure sättigt, als es auflösen kann (Simon wandte Ammoniak an), und mit einem Kalksalz fällt. Es ist viel lockerer, verändert sich nicht in der Luft und besteht in wasserhaltigem Zustande aus $2\dot{C}a\dddot{A}s+\dot{H}$. Durch strenge Erhitzung werden beide unter Entwickelung von metallischem Arsenik in arseniksaure Kalkerde verwandelt. Simon nennt das letztere das neutrale, und das erstere das basische. Dies mag richtig sein, aber im Allgemeinen betrachtet man sie nicht so.

Schwefelsaure Talkerde.

Fritzsche *) hat gefunden, dass, wenn eine, bei gewöhnlicher Lufttemperatur fast gesättigte Auflösung der schwefelsauren Talkerde einer solchen Kälte ausgesetzt wird, dass sie gefriert, sich Krystalle von Salz absetzen, die, wenn sie schnell gebildet werden, emailweisse Aggregate von kleinen Krystallen sind, aber langsamer in grösseren Massen gebildet, fingerlang und durchsichtig werden. Nimmt man diese Krystalle heraus und setzt sie einer höheren Temperatur, als 0°, aus, so schmelzen sie theilweise und scheiden eine concentrirte Lösung des Salzes ab. Werden sie unter 0° getrocknet und dann erhitzt, so verlieren sie 64 Procent Wasser, was 12 Atome Krystallwasser ausmacht. Dieses Salz enthält sonst gewöhnlich 7 Atome. In seinem Verhalten in der Kälte gleicht es dem Kochsalz, welches auch Krystalle liefert, die über 0° Wasser abscheiden.

Arsenigsaure Talkerde.

Simon **) hat gefunden, dass glühende Talkerde die Dämpfe von arseniger Säure, wenn man sie dadurch treibt, absorbirt, ohne dass durch

*) Pharmaceut. Centralblatt, 1837, 483.

**) Poggend. Ann. XL, 436.

Digitized by Google

die Hitze, wie es bei der Kalkerde stattfindet Arsenik reducirt wird. Als arseniges Sulfid mit Heftigkeit durch glühende Talkerde getrieben wurde, bekam er eine leberbraune Masse von glänzendem Bruch, die ein Gemenge von arseniksaurer Talkerde und Magnesiumsulfarsenit gewesen zu sein scheint. Durch Erhitzen konnte sie entzündet werden und brannte dann mit glänzendem, weissem Licht und Zurücklassung von arseniksaurer Talkerde.

Metallsalze. Schwefelsaures Ceroxydul.

Otto*) hat bemerkt, dass beim Erhitzen einer, bei gewöhnlicher Lufttemperatur gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul in Wasser bis zum Kochen sich kleine blassrothe Krystalle abscheiden, die beim Erkalten der Flüssigkeit allmälig wieder aufgelöst werden. Diese Krystalle bestehen aus 2 Atomen schwefelsaurem Ceroxydul und 3 Atomen Wasser. Mischt man dagegen Alkohol zu der kalten Lösung, oder giesst man den Alkohol oben auf dieselbe, so schiesst bei der allmälig erfolgenden Vermischung des Alkohols mit dem Wasser ein anderes, ebenfalls blassrothes Salz an, welches aus 1 Atom Salz mit 3 Atomen Wasser besteht. Das Wasser beträgt in dem ersteren 12,548 und in dem letzteren 22,298 Procent.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Anthon**) fand in einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, die einige Zeit bei einer Temperatur unter 0° sich überlassen gewesen war, zwei Arten von Krystallen, von denen die eine gewöhnlicher Zinkvitriol mit 7 Atomen Krystallwasser war, die andere aber von undurchschei-

*) Poggend. Ann. XL, 404.

**) Journ. für pract. Chemie, XL, 404.

nenden Rhomboëdern ausgemacht wurde, die in der Wärme ihr Krystallwasser verloren, aber ihre Form behielten. Diese enthielten nur 27,81 Procent Krystallwasser, welches gerade die Hälfte von dem ist, was das gewöhnliche Salz enthält, so dass, wenn dieses aus 1 Atom Salz und 7 Atomen Krystallwasser besteht, das neue Salz aus 2 Atomen Salz und 7 Atomen Krystallwasser besteht. Hierbei ist es ein weniger gewöhnliches Verhalten, dass das in der Kälte angeschossene Salz weniger Wasser enthält. Den Gegensatz haben wir bei der mit diesem Salz isomorphen schwefelsauren Talkerde gesehen.

Arsenigsaures Eisenoxyd.

Simon *) hat das arsenigsaure Eisenoxyd untersucht. Es fällt mit gelbbrauner Farbe nieder, und trocknet zu einer dunklen glänzenden Masse ein. Es enthält chemisch gebundenes Wasser und gibt beim Erhitzen zuerst dieses und hierauf arsenige Säure aus mit Zurücklassung von arsenikfreiem Eisenoxyd. Enthielt es Ammoniak, so ist der Rückstand Eisenoxyd-Oxydul, und das Sublimat enthält ein wenig metallisches Arsenik.

Arsenigsaures Bleioxyd.

Er fand ferner **), dass, wenn arsenige Säure in Dampfform über glühendes Bleioxyd geleitet wird, sie mit Heftigkeit absorbirt wird, und die Masse in glühendem Fluss kommt. In dem Verbindungs-Augenblick scheint eine sehr kleine Menge Arseniksäure gebildet zu werden, wobei ein wenig Arsenik oder Blei reducirt wird, je nachdem das eine oder das andere überschüssig war, aber aus der gebildeten Verbindung wird weiter

*) Poggend. Ann. XL, 441.
**) Poggend. Ann. XL, 435.

Digitized by Google

kein Arsenik sublimirt, selbst nicht in der stärksten Hitze. Es ist schwefelgelb, emailartig und leicht-schmelzbar.

Antimonsaures Bleioxyd.

Brunner*) hat durch analytische Versuche ausgemittelt, dass das so genannte Neapelgelb nichts anderes ist, als antimonsaures Bleioxyd. Vorzüglich schön wird es erhalten, wenn man es aus Materialien bereitet, die frei von anderen Metallen sind. Er bereitet es aus 1 Theil mehrere Male umkrystallisirten weinsauren Antimonoxydkali's und 2 Theilen Eisen- und Kupfer-freien salpetersauren Bleioxyds, die genau vermischt und dann mit 4 Theilen Kochsalz versetzt, und ebenfalls sorgfältig und gleichförmig mit der Masse gemengt werden. Dann calcinirt man das Gemenge in einem hessischen Tiegel 2 Stunden lang in gelinder Hitze, so dass die Masse am Ende in Fluss geräth. Zu starke Hitze liefert ein schlechtes Product. Nach dem Erkalten fällt die Masse leicht heraus, wenn man aussen auf den umgekehrten Tiegel klopft. Die oberste Lage ist geschmolzenes Kochsalz. Dieses ist in der Absicht zugesetzt worden, um eine zu heftige und reducirende Einwirkung der Kohle der Weinsäure zu vermeiden. Dann wird die Masse zerstossen und das Kochsalz daraus ausgelaugt. Das zurückbleibende Neapelgelb hat nach ungleicher Temperatur bei der Bereitung einige Verschiedenheit in dem Farbenton, aber stets eine schöne Farbe.

Zerstossene und mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Salpeter und 3 Theilen Kochsalz calcinirte Buchdruckerlettern

---

*) Journ. für pract. Chemie, X, 196.

Digitized by Google

liefern auch ein anwendbares, aber schlechteres Product.

Ohne Zweifel beruht die Schönheit der Farbe auf einem gewissen Sättigungsgrad, der noch nicht ausgemittelt worden ist. Dass die Verbindung eine basische ist, sieht man aus den Verhältnissen, und, wenn einer der Sättigungsgrade die schönste Farbe besitzt, so kann er, auch bei den reinsten Materialien, von einem anderen eingemischten Sättigungsgrade verdorben werden.

Doppelsalz von Zinnchlorid mit Zinnjodür.

Kane*) hat wie beim Chlorjod erwähnt wurde, gefunden, dass Zinnchlorür mit Chlorjod $= I\mathrm{Cl}$ versetzt, sich damit verbindet, wobei anfänglich ein wenig Jod abgeschieden, dann aber wieder aufgelöst wird. Das Salz schiesst in glänzenden, orangegefärbten Prismen an, die aus $SnI + 2Sn\mathrm{Cl}^2$ bestehen.

Basisches Chlorwismuth.

Jacquelin**) hat das basische Chlorwismuth analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Wismuth	79,95	3	80,54
Chlor .	13,45	2	13,40
Sauerstoff	6,60	2	6,06,

es ist also $= Bi\mathrm{Cl} + 2\ddot{B}i$. Jacquelin glaubt jedoch, dass das Atomgewicht des Wismuths ½ Mal höher angenommen werden müsse, und dass das Wismuthoxyd $= \dddot{B}i$ sei***).

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 251.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXVI, 113.

***) Die Gründe, auf welche Jacquelin sich stützt, dass das Wismuthoxyd als $\dddot{B}i$ betrachtet werden müsse und dass das Atomgewicht des Wismuth das früher angenommene, nemlich = 1330,3 sei, sind, ausser der Zusammensetzung der Doppelsalze, die nach dieser Zusammensetzungsformel

Digitized by Google

Doppelte Chlorwismuth-salze.

Er hat gefunden, dass das Chlorwismuth sich mit Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium zu krystallisirenden Salzen verbindet, die erhalten werden, wenn man Chlorwismuth und die alkalischen Chlorüre in Salzsäure auflöst und die Lösung verbunstet, bis das Salz sich abzusetzen anfängt, worauf das Doppelsalz beim Erkalten anschiesst. Die Salze von Kalium und Ammonium schiessen in Dodecaëdern, mit einem regulären Prisma zur Basis, an. Das Natriumsalz schiesst in sehr gestreiften Prismen an, die etwas zerfliesslich sind, so dass sie ihrer Form nach nicht genauer bestimmt werden können. Diese Salze bestehen aus 2 Atomen des alkalischen Chlorürs und 3 Atomen Chlorwismuth. Die Formel des Kaliumsalzes würde demnach $= 2K\text{Cl} + 3Bi\text{Cl}$ sein. Das Kaliumsalz enthält 2, und das Natriumsalz 3 Atome Krystallwasser, aber das Ammoniumsalz enthielt kein Wasser. Wenn dessen ungeachtet das Kalium- und Ammoniumsalz isomorph ausgefallen zu sein scheinen, so wirft dies einen

---

für das Oxyd, wenn R das alkalische Radical bedeutet, $R\text{Cl} + Bi\text{Cl}^3$ wird, nach welcher Formel er auch die Chlorantimon-Doppelsalze zusammengesetzt gefunden hat, dass er ebenfalls die Beobachtung gemacht zu haben glaubt, dass das von Stromeyer entdeckte Superoxyd (Jahresb. 1834, S. 110) Kali enthalte, und aus 89,86 Wismuthoxyd, 3,23 Sauerstoff, 4,63 Kali und 2,22 Wasser bestehe, was er, unter Berechnung des Atomgewichts des Wismuths zu 1330,3, der Formel $\dot{K}\ddot{Bi} + 2\frac{1}{2}\dot{H}$ entsprechend berechnet. Dieses, so wie auch noch ein Paar andere Verbindungen des Wismuths in höheren Sättigungsgraden mit Kali, die ich hier nicht anführe, verdienen zum Gegenstande einer genaueren Untersuchung gemacht zu werden.

Digitized by Google

Zweifel auf die Richtigkeit der Analysen dieser Salze, in denen jedoch die gefundenen Zahlen mit der Rechnung recht wohl übereinstimmen, wie folgende Uebersicht zeigt:

	Kaliumsalz		Natriumsalz		Ammoniumsalz.	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Wismuth . .	41,70	42,20	43,5	43,4	49,77	49,9
Alkalisches Metall	15,22	15,54	9,8	9,4	8,33	8,5
Chlor	34,84	35,10	35,8	36,1	41,89	41,5.
Wasser . . .	8,24	7,16	10,9	11,1		

Quecksilbersalze in chemischer Verbindung mit Phosphorquecksilber.

H. Rose *) hat eine Verbindung von Phosphorquecksilber mit Quecksilbersalzen entdeckt, die erhalten wird, wenn man Phosphorwasserstoff in die Auflösung der letzteren leitet. Der Phosphorwasserstoff reducirt einen bestimmten Theil des Quecksilbergehalts zu Hg^5P^2, und dieses verbindet sich mit dem anderen Theil des Salzes. Ein Ueberschuss von Phosphorwasserstoff, der eingeleitet wird zersetzt darauf die Verbindung nicht. Mit den neutralen Haloidsalzen des Quecksilbers vereinigt sich das Phosphorquecksilber, aber nicht mit dessen neutralen Sauerstoffsalzen, sondern es wird von der Säure des neutralen Salzes eine Portion frei in der Lösung, und das mit dem Phosphorquecksilber vereinigte Salz ist basisch.

Die *Quecksilberchlorid-Verbindung* bekommt man, wenn Phosphorwasserstoffgas durch eine Lösung von Sublimat in Wasser oder Alkohol geleitet wird; es wird sogleich absorbirt und der Niederschlag ist gelb. Anfänglich ist er schwärzlich, aber dies verschwindet bald. Die Flüssigkeit wird von Salzsäure sauer, und man muss

*) Poggend. Ann. XL, 75.

den Zutritt der Luft zu der Flüssigkeit verhindern, wodurch sonst leicht eine geringe Einmischung von phosphorsaurem oder phosphorigsaurem Salz entstehen kann. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, schnell ausgepresst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Er ist dann schwarzgelb, erträgt keine Wärme, wodurch leicht Salzsäure, phosphorsaures Quecksilber und metallisches Quecksilber darin gebildet werden. Dies geht, wenn er mit kochendem Wasser übergossen und in dieser Temperatur erhalten wird, sehr schnell bis dahin, dass man laufendes Quecksilber bekommt und die Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure enthält. Auch die Feuchtigkeit der Luft übt, wiewohl langsam, denselben Einfluss aus. Er muss daher in völlig trockner Luft verwahrt werden. Kalihydrat übt augenblicklich dieselbe zersetzende Wirkung aus, und die Säuren werden dann von dem Alkali gesättigt. Salpetersäure oxydirt den Phosphor und lässt Quecksilberchlorür zurück.

Bei der trocknen Destillation liefert er Salzsäure und Quecksilber, und eine nicht geschmolzene, d. h. wasserfreie Phosphorsäure bleibt zurück. Die Verbindung besteht aus:

$$
\begin{aligned}
Hg^3P^2 &= 43{,}40 \\
HgCl &= 53{,}10 \\
\dot{H} &= 3{,}50,
\end{aligned}
$$

und diese Zusammensetzung wird durch $Hg^3P^2 + 3HgCl + \dot{H}$ ausgedrückt.

Mit *Quecksilberbromid* wird eine ähnliche Verbindung erhalten, deren Farbe sich ins Braune zieht.

Die Verbindung mit *schwefelsaurem Quecksilberoxyd* wird auf gleiche Weise gebildet. An-

Digitized by Google

fangs ist der Niederschlag gelb, wird aber bald weiss. Beim Trocknen im luftleeren Raum wird er gelb, aber heller als die Chloridverbindung. In der Luft nimmt er wieder Wasser auf und wird weiss. Bei der trocknen Destillation liefert er schweflige Säure und Quecksilber, und lässt Phosphorsäure und Schwefelsäure zurück. Er besteht aus:

$$Hg^3P^2 = 31{,}56$$
$$\dot{H}g^3\ddot{S}^2 = 65{,}41$$
$$\dot{\bar{H}} \quad = \ 3{,}03,$$

der Formel $Hg^3P^2 + 2\dot{H}g^3\ddot{S}^2 + 4\dot{\bar{H}}$ entsprechend.

Die Verbindung mit *salpetersaurem Quecksilberoxyd* gleicht im Ansehen der vorhergehenden. Sie ist zuerst gelb und wird darauf weiss. Beim Trocknen im luftleeren Raum wird sie gelb, aber an der Luft wieder weiss. In trockner Gestalt detonirt sie äusserst heftig so wohl durch den Schlag, wie durch Erhitzung; sie explodirt sogar mit Chlorgas, aber nicht wenn sie mit Wasser vermischt ist. Sie besteht aus:

$$Hg^3P^2 = 29{,}06$$
$$\dot{H}g^2\dddot{\bar{N}} = 70{,}94,$$

der Formel $Hg^3P^2 + 3\dot{H}g^2\dddot{\bar{N}}$ entsprechend.

Mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* entsteht zwar auch eine entsprechende Verbindung, aber diese, welche sogleich schwarz ist, scheint sich von Anfang ihrer Existenz an in die vorhergehende Verbindung und in metallisches Quecksilber umzusetzen.

Quecksilberchlorid mit Jod.

Lassaigne *) hat gefunden, dass, wenn man

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXIII, 106.

zu einer Auflösung von Jod in Alkohol eine Lösung von Sublimat tropft, allmälig die Farbe verschwindet und das Jod sich dann mit dem Quecksilbersalz in chemischer Verbindung befindet. Wird die Lösung zur Krystallisation verdunstet, so schiessen beim Erkalten seideglänzende, farblose Nadeln an, die sublimirt werden können. Lassaigne hat diese analysirt und 97,88 Quecksilberchlorid und 2,12 Jod, der Formel $I + 20HgCl$ entsprechend gefunden. Diese Zusammensetzung ist nicht wahrscheinlich. Vermuthlich ist in der spirituösen Flüssigkeit ein wenig Aethylchlorür gebildet und Jod mit Quecksilber in Verbindung getreten, aber das Doppelsalz mit dem Chlorid in dem analysirten Salz mit einem grossen Ueberschuss von Sublimat vermischt gewesen.

Quecksilberchlorid mit Antimonsulfid. (*Sulphur auratum antimonii.*)

Pagenstecher *) hat gezeigt, dass, wenn Quecksilberchlorid mit Antimonsulfid ($\dddot{Sb}$) zusammengerieben und der Luft ausgesetzt wird, das Gemenge Feuchtigkeit absorbirt, sich Antimonchlorid bildet und das Antimonsulfid ein Gemenge von Schwefel mit Quecksilberchlorid zurücklässt. Dasselbe geht auch unter Wasser vor, aber das Antimonchlorid wird dann zersetzt in Oxyd, welches mit dem Schwefel zurückbleibt, in Calomel und Salzsäure, die in der Flüssigkeit enthalten ist.

Quecksilberchlorid mit Aether.

Lassaigne **) hat über die Ausziehbarkeit des Quecksilberchlorids aus seinen Lösungen in Wasser durch Aether einige Versuche angestellt und gezeigt, dass die Menge, welche der Aether auszieht, relativ zu der, welche zurückbleibt, um so geringer wird,

*) Buchners Repert. Z. R. XII, 25.

**) Journ. de Chem. Med. 1837, 122. 220.

je schwächer die Lösung ist, so dass, wenn 5 Theile Chlorid in 100 Theilen Wasser aufgelöst werden und man die Lösung mit einem gleichen Volum Aether schüttelt, der Aether 3½ Theile auszieht und 1½ Theil zurücklässt; aber von diesem Rückstand zieht ein gleiches Volum neuen Aethers nur ½ Theil aus und lässt 1 Theil zurück, und darunter wird es noch weniger. Orfila, der diese Methode zur Erkennung von Sublimat bei medicolegalen Untersuchungen empfiehlt, bemerkt dabei, dass sie die einzig sichere Methode sei, um zu entscheiden, ob der bei einer solchen Untersuchung gefundene Quecksilbergehalt in Gestalt von Chlorid oder eines anderen weniger giftigen Salzes vorhanden gewesen sei.

Lösliches Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Quecksilberoxyd.

Piria *) hat gezeigt, dass phosphorsaures Natron in Auflösung mit neutralem phosphorsaurem Quecksilberoxyd gekocht, einen Theil des Quecksilbersalzes zersetzt, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, und nebst der Säure des abgeschiedenen Theils einen andern Theil auflöst zu einem löslichen Doppelsalz.

Borsaures Quecksilberoxyd.

Gossmann **) hat verschiedene Versuche angestellt, um Borsäure mit den beiden Oxyden des Quecksilbers zu verbinden, die alle so ausgefallen sind, dass die Borsäure sich nicht mit diesen Basen zu verbinden scheint. Er kochte Borsäure mit Quecksilberoxyd, und in der Lösung befand sich dann nicht mehr Quecksilberoxyd, als der Löslichkeit desselben in Wasser zugeschrieben werden kann. Der Rückstand scheint jedoch nicht

*) Pharm. Centralblatt, 1837, 584.
**) Buchners Repert. Z. R. X, 310.

Digitized by Google

auf Borsäure untersucht worden zu sein. Eben so hat er auch nicht versucht, das Quecksilberoxyd auf trocknem Wege mit wasserhaltiger Borsäure zu behandeln. (Es muss jedoch erinnert werden, dass Borsäure, mit Quecksilberoxyd zusammengeschmolzen, eine in der Wärme graugelbe, schwerflüssige, nach dem Erkalten porcellanartige Verbindung liefert, aus der durch Glühen das Quecksilberoxyd nicht abgeschieden wird. Wasser zersetzt das Salz und nimmt sehr wenig Oxyd mit der Borsäure auf. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wird, wenn man es mit einer Lösung von borsaurem Ammoniak in Wasser mischt und damit verdunstet bis zur Trockne, was ein Paar Mal wiederholt werden muss, in eine weisse, sich ins Gelbgraue ziehende Masse verwandelt, die eine Amidverbindung zu sein scheint, weil sie nicht durch kaustisches Kali zersetzt wird.) Bei allen Versuchen, die Salze der beiden Oxyde vom Quecksilber mit borsaurem Alkali zu zersetzen, entstanden nur basische Salze mit der eignen Säure des Salzes, und das borsaure Salz kam auf einem höheren Sättigungsgrad mit Borsäure. Hieraus schliesst er auf einen Mangel an Verwandtschaft zwischen Borsäure und den Oxyden des Quecksilbers.

Arseniksaures Quecksilberoxydul.

Simon *) hat die Verbindung der Arseniksäure mit Quecksilberoxydul studirt. Man bekommt sie, wenn eine saure Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Arseniksäure oder einem arseniksauren Salz vermischt wird. Der Niederschlag, welcher anfangs weiss oder weissgelb ist, wird am Ende pommeranzen-

*) Poggend. Ann. XLI, 424.

roth und nach dem Waschen und Trocknen rothbraun. Er ist nach Simon's Analyse aus $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{A}}\mathrm{s}$ $+\ddot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt, in Wasser, Alkohol und Essigsäure unauflöslich, in Salpetersäure auflöslich. Salzsäure verwandelt ihn in Quecksilberchlorür, während sich die Arseniksäure in der Flüssigkeit auflöst. Bei der trocknen Destillation liefert er Quecksilber und Wasser, und lässt arseniksaures Quecksilberoxyd zurück.

Wird das noch feuchte Salz mit einer Lösung von Arseniksäure übergossen und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so wird es allmälig weiss, und Wasser lässt beim Ausziehen der überschüssigen Säure ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches *zweifach-arseniksaures Quecksilberoxydul*, $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{A}}\mathrm{s}$, ist. Dieses enthält kein chemisch gebundenes Wasser, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Von Salpetersäure wird es aufgelöst und liefert mit Salzsäure Calomel. Die verdünnten Hydrate der Alkalien verwandeln es in das vorhergehende Salz.

Doppelsalz davon mit basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Sättigt man eine warme Lösung von arseniksaurem Quecksilberoxydul in Salpetersäure mit genau der Menge von Ammoniak, die bis zum Beginn eines Niederschlags erfordert wird, so schiessen daraus beim Erkalten oder doch nach Concentrirung der Lösung in der Wärme und neuer Abkühlung kleine gelbe Warzen an. Dieses Salz enthält kein Wasser und besteht aus $2\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}+3\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{A}}\mathrm{s}$. Es ist hellgelb. Die Warzen bestehen aus zusammen gewachsenen Nadeln. In Wasser und Essigsäure ist es unlöslich, aber auflöslich in Salpetersäure. Wenn man den Nieder-

schlag von arseniksaurem Quecksilberoxydul macht, so ist er im ersten Augenblick weiss, wird aber dann pommeranzenroth. Der weisse, welcher zuerst niederfällt, ist dieses Doppelsalz, welches darauf durch mehr hinzukommende Arseniksäure zersetzt wird.

Arsenigsaures Silberoxyd.

Simon *) hat gefunden, dass das gelbe arsenigsaure Silberoxyd leicht schwarz wird. Bei der trocknen Destillation gibt es Wasser und arsenige Säure aus, und lässt ein Gemenge von arseniksaurem Silberoxyd und metallischem Silber zurück, die durch sehr verdünnte Salpetersäure getrennt werden können, welche das erstere auflöst und das letztere zurücklässt. Einige Versuche, Gemenge von Arseniksäure und arseniger Säure durch das Silberoxydsalz zu entdecken, scheinen Aufmerksamkeit zu verdienen.

Zweifach-chromsaures Silberoxyd.

Warrington **) hat gefunden, dass reines Silberblech sich in einer mit Schwefelsäure gemischten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali bald mit zweifach-chromsaurem Silberoxyd überkleidet, bis in der Lösung nur noch schwefelsaures Chromoxyd-Kali übrig ist. Die Krystalle sind carmoïsinrothe rhomboïdale Tafeln, oft sechseitig durch Abstumpfung von zwei entgegengesetzten Winkeln. Sie sind etwas in Wasser löslich, welches davon eine bernsteingelbe Farbe bekommt. Ein Theil wird aus der Lösung unverändert wieder erhalten, ein anderer Theil wird in neutrales Salz verwandelt, während ein saureres Salz in der Flüssigkeit bleibt. Das durch doppelte Zer-

---

*) Poggend. Ann. XL, 439 und 440.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 489.

setzung erhaltene Bichromat bildet einen rothen krystallinischen Niederschlag.

Farbenloses Platinsalz.

Liebig *) gibt an, dass er auf folgende Weise ein farbenloses Platinsalz erhalten habe: Man sättigt eine Lösung von Platinchlorid in Wasser mit schwefligsaurem Gas und lässt sie in einer verkorkten Flasche stehen. Ihre Farbe geht dann allmälig aus der gelben in eine tief dunkelbraune. Wird sie dann bis zum Kochen erhitzt, so wird sie farbenlos. Diese Entfärbung findet auch ohne Erhitzung statt, aber erst nach einiger Zeit. Vermischt man dann die Flüssigkeit mit Ammoniak, so entsteht nicht eher ein Niederschlag, als bis Alkohol zugesetzt wird, welcher daraus ein farbenloses, krystallinisches, in Wasser lösliches Salz fällt. Die Lösung dieses Salzes in Wasser wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, es enthält also Chlor. Aber von kaustischen Alkalien wird es nicht gefällt, auch nicht von Schwefelalkali, wenn nicht erst eine Säure zugesetzt wird, die Schwefelplatin ausfällt. Liebig hat seine Zusammensetzung nicht weiter untersucht, aber er vermuthet, dass es eine Verbindung von Platin mit weniger Chlor, als in dem Chlorür, enthalten könne. Offenbar verdient es eine genauere Untersuchung. Schon Vauquelin hat farbloser Salze von Platin und Iridium erwähnt, und ich erhielt einmal ein farbloses Platinsalz in langen Krystallnadeln, welches ich nicht wieder von Neuem hervorbringen konnte, als ich mir es zur Untersuchung in grösserer Menge verschaffen wollte.

---

*) Annal. der Pharmacie, XXIII, 23.

Digitized by Google

Doppelsalze von Chlorantimon.

Jacquelin*) hat einige Verbindungen von Chlorantimon mit anderen Chlorüren untersucht. Sie werden erhalten, wenn man, zu gleichen Atomgewichten, Antimonchlorid mit anderen Chlorüren oder Chloriden vermischt, sie bis zur Sättigung in Salzsäure auflöst, und krystallisiren lässt.

Kalium-Antimonchlorid krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen und besteht aus $2KCl$ $SbCl^3$. *Ammonium-Antimonchlorid* krystallisirt in Dodecaëdern, mit einem regulären sechsseitigen Prisma zur Basis, und besteht aus $2NH^4Cl + SbCl^3$.

Wolfram und Molybdän mit Salzbildern und Sauerstoff.

Bekanntlich bildet das Wolfram mit dem Chlor zwei Verbindungen von sehr ungleichen äusseren Eigenschaften, die aber beide durch Wasser in Wolframsäure und Salzsäure verwandelt werden. Man vermuthete daher, sie seien isomerisch. Rose**) hat nun gezeigt, dass dem nicht so ist. Die rothe, flüchtige, krystallinische Verbindung, welche beim Erhitzen von metallischem Wolfram in Chlorgas entsteht, ist reines Superchlorid; aber die farblose Verbindung, die der Borsäure ähnliche Schuppen bildet, und die beim Erhitzen von Wolframoxyd in Chlorgas erhalten wird, ist ganz so, wie die rothe Verbindung des Chlors mit Chrom, zusammengesetzt, nemlich aus 2 Atomen Wolframsäure und 1 Atom Wolframsuperchlorid $= WCl^3 + 2\dddot{W}$. Die auf gleiche Weise dargestellte Molybdänverbindung besteht nach Rose's Versuchen ebenfalls aus $MoCl^3 + 2\dddot{Mo}$, und das isolirte Molybdänsuperchlorid ist noch nicht dargestellt wor-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 128.
**) Poggend. Ann. XL, 395.

den, weil das metallische Molybdän mit Chlor nur $Mo€l^2$ gibt.

Bonnet*) hat eine Bromverbindung mit Wolfram hervorgebracht, die nach seinen Versuchen aus 1 Atom Wolframsäure und 2 Atomen Wolframsuperbromid, und eine andere, die aus $\dot{W}\ddot{W} + 2WBr^3$ bestehen soll, in welcher letzteren also das erste Glied das blaue Wolframoxyd wäre. Sie wurden erhalten, als Bromgas über ein erhitztes Gemenge von Wolframsäure und Kohle geleitet wurde, die erstere bei niederer und die letztere bei höherer Temperatur. Auf gleiche Weise, d. h. mit Kohle und Wolframsäure, brachte er mit Chlor eine Verbindung von $\ddot{W} + 2W€l^3$ hervor. Diese neuen Körper sind noch nicht beschrieben und auch die Art ihrer Analyse noch nicht angegeben worden.

Chemische Analyse unorganischer Körper. Reduction des Schwefelarseniks bei gerichtlichen Untersuchungen.

Runge**) empfiehlt zur Reduction von Schwefelarsenik die Anwendung von Kohlensplitter, die in essigsaures Silberoxyd getaucht, getrocknet und geglüht worden sind. Die Methode hat einen grossen Fehler. Es wird Silber-Sulfarseniat gebildet, welches durch Glühen nicht zersetzt wird, und man bekommt nicht mehr Arsenik, als das Silber frei macht, um sich mit Schwefel zu verbinden. Zu meinen ersten Versuchen über diesen Gegenstand, gehörte auch der, dass ich Schwefelarsenik in Dampfform über Blattsilber leitete, wobei sich der Verlust an Arsenik sogleich zeigte. War der Silbergehalt zu gross, so blieb auch das Arsenik im Silber zurück.

---

*) Journ. für pract. Chemie, X, 206.

**) Poggend. Ann. XLII, 163.

Digitized by Google

Simon *) gibt folgende Methode an, Arsenik in einem Niederschlag von Schwefelantimon zu entdecken. Man oxydirt den Niederschlag mit Salpeter, löst in Wasser, sättigt mit Salpetersäure in geringem Ueberschuss, mischt salpetersaures Silberoxyd hinzu und hierauf allmälig sehr wenig Ammoniak, wodurch, wenn Arseniksäure vorhanden ist, arseniksaures Silberoxyd mit brauner Farbe abgeschieden wird. Weniger, als $1/_{20}$ Schwefelarsenik in der Masse, gibt diese Probe nicht an. Viel einfacher und ohne Vergleich empfindlicher ist es, kohlensaures Natron zuzumischen und vor dem Löthrohr zu behandeln, wo der Arsenikgeruch sogleich auch ein Tausendtheil zu erkennen gibt. Noch ist keine Reinigungs-Methode des Antimons von Arsenik angegeben worden, die so absolut ist, dass nicht das Antimon bei der ersten Einwirkung der Löthrohrflamme den Arsenikgeruch gäbe. Dieser verschwindet jedoch nach kurzem Blasen, wenn der Arsenikgehalt äusserst gering ist. Es scheint dies ein Wink zu sein, dass man als letzte Reinigungs-Operation zur Austreibung der letzten Spuren dieser so hartnäckig anhängenden Einmischung vielleicht starke Hitze anwenden könne.

Simon **) hat gefunden, dass die von ihm vorgeschlagene Methode, das Schwefelarsenik mit Kalkerde ohne Kohle zu reduciren, nicht den ganzen Arsenikgehalt liefert, sondern dass arsenigsaure Kalkerde mit dem Schwefelcalcium zurückbleibt.

---

*) Poggend. Ann. XL, 415.

**) Poggend. Ann. XL, 411.

Digitized by Google

Ich habe bereits oben, S. 136, der Unsicherheit erwähnt, welche die im vorigen Jahresbericht, S. 191, angeführte Marsh'sche Arsenikprobe dadurch hat, dass Antimon dieselben Reactionen gibt, wie das Arsenik. Wenn inzwischen, wie es wohl meistens der Fall ist, nicht zugleich Antimon vorhanden ist, so ist sie als ein höchst empfindliches Reactionsmittel vollkommen anwendbar. Liebig*) hat eine Methode vorgeschlagen, sie auch auf Schwefelarsenik anzuwenden; man löst dasselbe in kaustischem Kali, das man in einigem Ueberschuss zusetzt, und fällt darauf den Schwefelgehalt vorsichtig mit essigsaurem Bleioxyd aus. Das Kali hält die arsenige Säure zurück und löst auch den hinzugekommenen Ueberschuss von Bleioxyd, der zur Bildung von Schwefelblei nicht verbraucht wurde, auf. Die Flüssigkeit wird, ohne filtrirt zu werden, mit Schwefelsäure sauer gemacht, dann Zink hineingestellt und das Gas durch ein glühendes, leeres oder Kupfer enthaltendes Rohr geleitet. Hierbei kann jedoch die Bemerkung gemacht werden, dass, wenn Schwefelarsenik in Kali aufgelöst wird, arsenigsaures Kali und Kalium-Sulfarsenit entstehen. Das letztere wird von dem Bleisalz zersetzt, und sein Arsenikgehalt fällt mit dem Schwefelblei nieder; so dass bei dieser Probe, gleichwie bei der von Simon mit Kalkerde, nur der Theil des Arseniks, welcher zur Bildung des Schwefelsalzes aus der Schwefelverbindung ausgeht, die Reaction veranlasst. Wenn die Probe nicht gar zu klein ist, so kann diess jedoch hinreichend sein, um nicht

*) Annal. der Pharmacie, XXIII, 226.

Digitized by Google

zweideutig zu bleiben. — Liebig hat noch eine andere Probe angegeben, das Arsenik aus Schwefelarsenik aus zu ziehen, die in Folgendem besteht: Das Schwefelarsenik wird in einem Ueberschuss von Kalihydrat aufgelöst, zu dieser Lösung tropfenweise eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit durch Essigsäure keine gelbliche Trübung mehr gibt, und dann filtrirt. (Hierbei muss jedoch hinzugefügt werden, dass, wenn nicht auch Silberoxyd ausgefällt und die Lösung damit digerirt wird, das Schwefelsilber noch 1 Atom Schwefelarsenik auf 6 Atome Schwefelsilber enthält, nach den Versuchen, die ich hierüber schon längst publicirt habe*). Aber auf diese Weise behält man den ganzen Arsenikgehalt als arsenige Säure in der Flüssigkeit, die, nach Uebersättigung mit Salzsäure und Wegkochen der Kohlensäure, mit Kalkwasser gefällt werden kann, worauf man das Kalksalz auf die gewöhnliche Weise behandelt.

Bestimmung des Kobaltgehalts in Speisen.

Scheerer**) gibt folgende Methode an, die Menge des Kobalts in der Speise zu bestimmen. Die Masse wird mit Salpetersäure oxydirt und diese darauf gegen Schwefelsäure vertauscht. Die Lösung wird mit Kalihydrat so weit gefällt, dass nur noch wenig Eisenoxyd darin zurückbleibt, dann mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Dadurch wird das Eisenoxyd gefällt und mit diesem die Arseniksäure. Salpetersäure darf aus dem Grunde nicht zugegen sein, weil sich ihr gefälltes

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1821, 124.

**) Poggend. Ann. XLII, 104.

Digitized by Google

basisches Salz beim Waschen wieder auflöst. Das Kobaltoxydul wird mit kaustischem Kali gefällt, wohl ausgewaschen, dann mit einer gewogenen Menge geschmolzenen zweifach phosphorsauren Natrons vermischt und damit zusammengeschmolzen; was dies an Gewicht zunimmt, ist nun Kobaltoxydul, frei von Ueberschuss an Sauerstoff.

Bestimmung der Vergiftung mit Schwefelsäure in gerichtlichen Fällen.

Simon*) hat den Fall bearbeitet, wo eine Vergiftung mit concentrirter Schwefelsäure den Tod verursacht hat, und das Urtheil durch die Gegenwart von schwefelsauren Salzen als unsicher betrachtet werden kann. Ich verweise auf seine Abhandlung, zumal dieser Fall mir zu denen zu gehören scheint, die niemals vorkommen.

Entdeckung kleiner Mengen von Chlor in Brom- und Jodkalium oder -Natrium.

Die im Handel vorkommenden Praeparate von Jod und Brom mit Kalium und Natrium enthalten oft kleine Mengen der entsprechenden Chlorverbindungen, die darin schwer zu entdecken sind. H. Rose**) hat dafür folgende Vorschrift gegeben:

Das Bromkalium oder Bromnatrium, das geprüft werden soll, wird in sehr geringer Menge ganz wasserfrei mit einem Ueberschuss von zweifach-chromsaurem Kali vermischt, in einer kleinen tubulirten Retorte mit concentrirter oder besser rauchender Schwefelsäure übergossen und destillirt, wobei das Uebergehende in einer Vorlage, die kaustisches Ammoniak enthält, aufgefangen wird. Der Chlorgehalt veranlasst die Bildung von chromsaurem Chromchlorid, welches mit dem Bromgase übergeht, und, wenn es von dem Ammoniak absorbirt wird, die Flüssigkeit

---

*) Poggend. Ann. XLI, 643.

**) Poggend. Ann. XL, 632.

gelb färbt von chromsaurem Ammoniak. Wird die Flüssigkeit nicht gelb, so muss sie doch eingetrocknet und das Salz vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz geprüft werden, wodurch sich ein Chromgehalt offenbart, der nicht hinreichend war, die Flüssigkeit zu färben.

Der Chlorgehalt in Jodpraeparaten wird durch Fällung mit Silbersalz und Behandlung des Niederschlags mit kaustischem Ammoniak entdeckt. Wird das Ammoniak dann mit Salpetersäure übersättigt, so fällt das Chlorsilber weiss und käsig nieder. Wenn das Praeparat kein Chlor oder nur eine Spur davon enthielt, so wird die Flüssigkeit dabei nur opalisirend von der geringen Menge Jodsilber, die das Ammoniak auflöst.

Sarphati*) gibt folgende Methode an, um das Jod quantitativ im Kochsalz zu bestimmen. Man digerirt Salzsäure, Kupferchlorid und Kupfer mit einander, bis die Lösung farblos wird. Diese concentrirte Lösung wird mit 12 Theilen luftfreien Wassers und so viel Salzsäure vermischt, als zur Lösung des gefällten Chlorürs nöthig ist. Hierin wird das jodhaltige Salz entweder aufgelöst oder in concentrirter Lösung beigemischt. Das Kupferjodür ist in dieser Flüssigkeit unlöslich und wird ausgefällt. Diese Probe gibt noch $1/_{17000}$ Jod an. Sarphati hat sie zur Entdeckung von Jod in der Asche von Seepflanzen angewandt.

Instrumente. Abich**) hat zwei Instrumente zur Aufsammlung der aus Vulkanen und Fumarolen ausströ-

*) Buchner's Repert. z. R. IX, 309.
**) Poggend. Ann. XLII, 167.

Digitized by Google

menden Gase, und Zenneck*) hat ein Verpuffungs-Instrument von Metall beschrieben. Die ersteren betreffen einen zu speciellen Fall, um hier angeführt werden zu müssen, und das letztere ist ohne Zeichnung nicht zu verstehen. — Dasselbe gilt auch von den von ihm (am angef. O.) beschriebenen Apparaten, zur Entwickelung kleiner Mengen von Wasserstoffgas, zur Absorption von Gasen, u. s. w.

Mohr**) hat Schablonen zum Schneiden der Filtra beschrieben. Gewöhnlich schneidet man die Filtra nach einer kreisförmigen Scheibe von passender Grösse. Dabei bekommt man sie selten völlig rund, namentlich wenn viele auf einmal geschnitten werden. Mohr lässt aus weissem Blech einen $1/4$ Kreis ausschneiden, dessen beide gerade Seiten aufstehende Ränder von 1 bis 2 Linien haben. Ein flaches Stück Blech, ebenfalls $1/4$ Kreis, jedoch von etwas geringerem Halbmesser, als die vorhergenannte Schablone, wird dazu angefertigt. Nachdem nun das Papier geschnitten ist, werden die einzelnen Blätter durch doppeltes Umlegen in einen rechten Winkel gefalzt, und dieser Winkel in die aufstehenden Ränder der ersten Schablone eingelegt, die zweite darauf gedrückt, und nun mit einer Scheere rund herum das Ueberstehende abgeschnitten. Hierdurch werden die Ränder im gefalzten Zustand geschnitten, und mit einem so gleichen Schnitt, wie der Schnitt eines gebundnen Buchs. Man hat für jede Grösse eine eigene Schablone. Es Filtra.

*) Journ. für pract. Chemie, X, 385.

**) Annal. der Pharmacie, XXI, 91.

Digitized by Google

ist zwar nichts sehr Wichtiges, wenn ein Filtrum nicht vollkommen rund ist, oder ob es zum Verbrennen zu Asche, die berechnet und abgezogen werden soll, um ein Haarbreit grösser ist, als ein anderes, da zwei gleich grosse Filtra, die von demselben Bogen abgeschnitten, nicht gleich viel wiegen; indessen ist doch das Obige eine Vervollkommung des Filter-Schneidens, die angewendet zu werden verdient.

Mohr*) hat ferner die gefalteten Filtra mit den gewöhnlichen vierfach zusammengelegten verglichen; nachdem er bemerkt hat, dass ich und nach mir andere Chemiker die gefalteten Filtra, wie sie von den französischen Chemikern allgemein gebraucht werden, verworfen hätten, zeigt er, dass ein gefaltetes Filtrum (mit 16 Falten) 4 mal so schnell filtrirt, wie ein auf gewöhnliche Weise zusammengelegtes. Dies Resultat ist auch gewiss richtig, weil ein solches Filtrum durch die ganze Oberfläche filtrirt, während dagegen das gewöhnliche, besonders in einem spitzen Trichter nicht mit 1/3 von derselben filtrirt. Aber er fügt hinzu, dass die gefalteten Filtra nur da passend sind, wo eine trübe Flüssigkeit klar filtrirt werden soll, und dass, wenn ein Niederschlag darauf gesammelt werden soll, die faltigen Filtra zu verwerfen sind. Inzwischen verdient das Verhalten der gefalteten Filtra in den Fällen nicht vergessen zu werden, wo es sich nur um Klärung, ohne grossen Rückstand, handelt.

Filtrirpapier. **Werdmüller v. Elgg****) hat eine lange Un-

*) Annalen der Pharmacie XXIII, 352.
**) Journ. für pract. Chemie, XII, 65.

tersuchung über das in Deutschland vorkommende Filtrirpapier mitgetheilt, und Vorschläge zur Verbesserung der Bereitung desselben gemacht. Er hat gefunden, dass dieses Papier im Allgemeinen $5\frac{1}{4}$ Procent Feuchtigkeit enthält. (Diese ist jedoch eine mit dem Hygrometerstande in dem Zimmer stets veränderliche Menge. Im Winter, wo die Zimmer warm sind, und der Thaupunkt der äusseren Luft weit unter 0° liegt, enthält es viel weniger; im Sommer, wo die Luft aussen und innen gleich warm ist, und der Thaupunkt sich oft der Lufttemperatur nähert, enthält es viel mehr, mit einem Wort: sie ist eine sehr veränderliche Menge). Er fand, dass es ungefähr $\frac{2}{3}$ Procent Asche liefert, die durch Behandlung des Papiers mit kaustischem Kali und Salzsäure und darauf folgendes Auswaschen auf $\frac{1}{10}$ Procent vermindert werden konnte; in 100 Theilen bestand sie aus:

Sand . .	—	2,25
Kieselerde	—	29,30
Thonerde	—	11,83
Eisenoxyd	—	7,25
Kalkerde	—	33,90
Talkerde	—	14,82
Verlust	—	0,65
		100,00.

Ausserdem Spuren von Schwefelsäure, Chlor und Manganoxyd. Dies Resultat ist das Mittel von mehreren Analysen. Die Asche von verschiedenen Papiersorten ist nicht ganz absolut gleich. So wurden bisweilen 14 bis 15 Procent Eisenoxyd und eben so viel Thonerde gefunden.

Das bei Gryksbo und bei Lesebo verfertigte schwedische Filtrirpapier, wozu die Lumpen vor-

her mit Chlorgas gebleicht worden sind, enthält in dem Zustand von Trockenheit, welchen es in Winterluft in einem Zimmer von + 15 bis + 16° hat, 0,369 Procent Asche. — Niedriger dürfte der Aschengehalt nicht gebracht werden können, denn dies ist gerade derselbe, welchen die gebleichte und ausgewaschene Leinwand gibt. Diese Asche ist vorzüglich Kieselerde, aber sie enthält zugleich ein wenig kieselsaure Kalkerde. — Die nicht mit Chlorgas behandelten Lumpen liefern etwas mehr Asche, woraus es also klar ist, dass die durch das Bleichen gebildete Salzsäure etwas von den Bestandtheilen der Asche aus der Papiermasse wegführt.

Lampe zum Glasblasen.

Hess*) hat beschrieben, wie man eine gewöhnlich construirte Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge als Glasbläserlampe anwenden kann. Man versieht sie mit einem dreidoppelten Docht, speist sie mit Oel und bläst die Luft in den Central-Kanal nach Peclet's Methode. Bei den von mir damit angestellten Versuchen, erhielt ich keine recht gute Hitze, aus dem Grunde, weil selten eine Lampe einen hinreichend breiten Kanal für den Docht hat. Dagegen kann ich Peclet's Lampe aus eigner Erfahrung für Laboratorien empfehlen, die zum Glasblasen für Chemiker nichts zu wünschen übrig lässt. Ihr Docht besteht aus nicht weniger, als 7 übereinander gelegten concentrischen Dochten, die Flamme steigt vom Centrum gerade auf, bedarf keiner anderen Beihülfe des Glasbläsers, als Erhöhung oder Senkung des Dochts nach verschiedenem Behuf, und nimmt so

*) Poggend. Ann. XLI, 201.

Digitized by Google

die Feuermasse des ganzen Dochts mit, dass kein Rauch entsteht, so lange das Blasen dauert. Das Schwierigste für den, welcher vor der Lampe Glasblasen lernen will, ist, eine gute Flamme zu bekommen, die ohnehin so leicht verdorben wird, und Glasblasen mit schlechter Flamme ist noch schwieriger. Allen diesen Unbequemlichkeiten ist man bei Peclet's Lampe überhoben, welche ausserdem reinlich ist, wenig Raum einnimmt, und das Zimmer nicht mit Rauch erfüllt, wie die gewöhnliche Emailirlampe, die bei den Chemikern allgemein durch die von Peclet verdrängt werden muss.

Digitized by Google

Mineralogie.

Optische Kennzeichen der Mineralien.

Babinet *) hat die optischen Kennzeichen der Mineralien und deren Anwendung studirt. Er führt sie unter folgenden Rubriken auf: 1) Lichtabsorption, ohne Polarisation und Doppelbrechung; 2) Absorption mit Polarisation; 3) Dichroïsmus und Polychroïsmus; 4) Lichterscheinungen, analog denen von feinen Gittern und Mondringen; 5) ein Stern oder analoge Phänomene; 6) chromatische Polarisation (Kreuze oder schwarze Linien mit umgebenden Ringen). Diese Arbeit, von der bis jetzt nur ein der Academie der Wissenschaften zu Paris mitgetheilter Auszug bekannt geworden ist, scheint von grossem Interesse zu sein, weniger jedoch als Erleichterung in der Erkennung der Mineralien, als für die Lehre über die Brechungen des Lichts in verschiedenen Körpern von krystallinischer Textur.

Grundformen des tesseralen Systems.

v. **Kobell** **) hat einen Beitrag zur Berechnung der Grundformen des tesseralen Systems mitgetheilt. Er ist ganz mathematischen Inhalts, und gestattet keinen Auszug.

Skale für die Schmelzbarkeit der Mineralien.

Derselbe ***) hat ferner eine Skale für die Schmelz-

*) Poggend. Ann. XLI, 115.

**) Poggend. Ann. XLI, 314.

***) Journ. für pract. Chemie, X, 258.

Digitized by Google

barkeit der Mineralien entworfen, als Beitrag zu den Erkennungszeichen vor dem Löthrohr. Zur Aufstellung der Skale wählte er folgende Mineralien von zunehmender Schmelzbarkeit.

1. Schwefelantimon.
2. Natrolith.
3. Almandin.
4. Strahlstein.
5. Adular.
6. Diallage.

Von diesen Mineralien macht man sich feine Splitter, und vergleicht sie mit gleichen Splittern von dem Mineral, dessen Schmelzbarkeit geprüft werden soll. Diese wird dann durch eine jener 6 Zahlen ausgedrückt mit Hinzufügung einer Decimalzahl, die ungefähr ausdrückt, um wie viel das Mineral schwerer schmelzbar zu sein scheint, als die der Zahl entsprechende Probe, ohne dabei die nächste Zahl zu erreichen. So drückt er z. B. die Schmelzbarkeit des Hypersthens durch 5,5 aus, d. h. er ist schwerer schmelzbar als Adular, aber leichter schmelzbar als Diallage; die Schmelzbarkeit des Datholits durch 1,8 bis 2 d. h. er ist schwerer schmelzbar als Schwefelantimon und eben so oder fast eben so schmelzbar, wie Natrolith. Grosse Genauigkeit können diese Bestimmungen nicht erreichen, aber bei Untersuchungen vor dem Löthrohr werden sie von grossem Werth sein.

Specifisches Gewicht der Mineralien.

Breithaupt*) hat seine Bestimmungen der specif. Gewichte der Mineralien fortgesetzt und ein Verzeichniss der Wägung von 98 Mineralien

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 151,

mitgetheilt. Zu diesen kommt noch die Vergleichung des spec. Gew. von 14 Mineralien von verschiedenen Stellen, die für Uranpecherz angesehen worden sind.

Reflections-Gonyometer.

Suckow*) hat ein Reflectionsgonyometer beschrieben, dessen Messungsresultat nicht von der Ebenheit der Krystallflächen und Ausbildung der Kantenlinien abhängig ist, und das die Neigung von allen, sowohl glänzenden als matten Flächen gegen einander angibt. Die genauere Beschreibung ist ohne Zeichnung nicht deutlich zu machen.

Neue Mineralien.
Palladiumoxydul.

Das palladiumhaltige Gold von der Grube Gorgo Soco in Brasilien, ist mit einer ocherartigen Bedeckung umgeben, die ganz das Ansehen von Eisenoxydhydrat hat. Sie ist von Johnson untersucht worden, welcher fand, dass sie zugleich Palladiumoxydul enthält, welches sich mit dem Eisenoxyd in Salzsäure auflöst. Diese Angabe ist von Lampadius**) bestätigt worden, welcher fand, dass 100 Gran von den Körnern des Metalls, umgeben mit ihrer oxydirten Kruste, durch Salzsäure auf 40,7 Gran palladiumhaltiges Gold reducirt wurden und 59,3 Gran, die in der Säure sich auflösten. Ammoniak gab einen gelben Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst wurde; aus dieser filtrirten Auflösung konnte dann das Palladium durch Quecksilbercyanid ausgefällt werden.

Breithaupt***) hat folgende 7 neue Mineralien beschrieben:

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 158.
**) Journ. für pract. Chemie, XI, 311.
***) Journ. für pract. Chemie, X, 501.

Bleisuperoxyd (Schwarzbleierz) von unbekanntem Fundort, als welcher aber Leadhills vermuthet wird*), bildet eine muschlige Masse, die mit kohlensaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd umkleidet ist. Die Farbe ist schwarz mit braunem Strich, die Masse derb, schliesst aber krystallinische Theile ein, der Bruch uneben. Es ist spröde und nicht schwierig zu zersprengen. Das specif. Gewicht = 9,332 bis 9,448. Vor dem Löthrohr liefert es erst Bleioxyd und darauf ein Bleikorn. Bleisuperoxyd.

Kupferblau von der Grube Herren Seegen im Schoppach-Thal in Baden. Es ist ein wasserhaltiges Kupferoxydsilicat mit Thonerde und Eisenoxyd. Die Farbe ist himmelblau, auf dem Strich schmalteblau, glänzend. Leicht zu zerbrechen, spröde, klebt wenig an der Zunge. Die Farbe wird schöner durch Wasser, welches das Mineral durchscheinend macht. Specif. Gewicht = 2,56. Kupferblau.

Malthacit (von *μαλθακός*, Fett, dem es gleichen soll), ist von **Törmer** unter verwitterten Basaltblöcken bei Steindörfel, zwischen Löbau und Baudissin, gefunden worden. Die Farbe ist weiss, etwas gelblich; es hat geringen Wachsglanz, ist durchscheinend, bildet dünne Scheiben, selten eine Masse; hat einen unebenen, muschlichen Bruch, ist leicht zersprengbar, fühlt sich fettig an, zerfällt in Wasser. Specif. Gewicht = 1,996 bis 2,01. Besteht nach einer Analyse von **O. Meissner** aus: Malthacit.

---

*) Journ. für pract. Chemie, X, 501.

Digitized by Google

Kieselerde	—	50,2
Thonerde	—	10,7
Kalkerde	—	0,2
Eisenoxyd	—	3,1
Wasser	—	35,8

Nähert sich sehr der Formel $FS^4 + 3AS^4 + 5Aq$. Decrepitirt vor dem Löthrohr, gibt Wasser, schmilzt aber nicht.

Variscit. Variscit (von Variscia, dem latein. Namen für das Voigtland), kommt mit Quarz vor bei Messbach im sächsischen Voigtlande. Das Mineral ist ein wasserhaltiges Phosphat von Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Talkerde und Ammoniak. Seine Farbe ist apfelgrün, mit weissem Strich, wachsartig, und wenig glänzend. Es ist durchscheinend, bildet nierenförmige oder gangförmige Massen, hat einen muschlichen etwas unebenen Bruch, zerspringt leicht, und fühlt sich fettig an. Specif. Gewicht = 2,345 bis 2,378. Liefert vor dem Löthrohr ein ammoniakhaltiges Wasser und nimmt eine Rosafarbe an. Ist unschmelzbar in höherer Temperatur, wird darin aber farbenlos. Mit Flüssen kommt die Chromfarbe nicht recht deutlich hervor. Das Boraxglas kann trübe geflattert werden.

Lavendulan. Lavendulan ist ein durch arseniksaures Nickeloxyd und Kupferoxyd verunreinigtes arseniksaures Kobaltoxydul, welches im Erzgebirge bei Annaberg in der Grube Galiläische Wirthschaft vorkommt. Es ist lavendelblau, Glanz zwischen Wachs- und Glasglanz, durchscheinend, nierenförmig, von muschligem Bruch, zerspringt leicht und zeigt muschlige Ablösungen. Specif. Gewicht = 3,014. Vor dem Löthrohr gibt es Was-

Digitized by Google

ser, blättert sich, wird blaugrau und verliert den Zusammenhang. Schmilzt vor dem Löthrohre in der Zange leicht und umgiebt sich mit einem blauen Feuer, das Korn krystallisirt beim Erkalten, wie phosphorsaures Bleioxyd, es ist dann aber schwarz; einige zeigen eine dunkle hyacinthrothe Farbe. Auf der Kohle wird es mit Arsenikgeruch reducirt zu einem geschmolzenen Arsenik-Metall. Mit Borax gibt es eine Perle, die durch Kobalt ein wenig gefärbt ist. Sonderbar genug soll jedoch das Kobaltsalz darin der Hauptbestandtheil sein.

Diadochit (von διαδόκειν, eines andern Stelle vertreten, darum, weil das Mineral ein Eisensinter ist, worin Phosphorsäure die Arseniksäure in dem gewöhnlichen Eisensinter gänzlich ersetzt). Kommt in dem Alaunschieferbruch bei Arnsbach in der Nähe von Schmiedefeld im Saalfeldschen vor. Diadochit.

Die Farbe ist dunkel wachsgelb, ins Braune sich ziehend, der Glanz zwischen Wachs- und Glasglanz, der Strich farblos. Ist wenig durchscheinend, bildet nieren- oder tropfsteinartige Gestalten, hat muschligen Bruch, ist leicht zersprengbar Specif. Gewicht = 2,035 bis 2,037. Enthält 36½ Procent Wasser, eine Spur Schwefelsäure, aber keine Arseniksäure, und besteht aus wasserhaltigem phosphorsauren Eisenoxyd.

Symplesit (von συμπλησιαζειν, nähere Nachbarn haben). Ist arseniksaures Eisen von ungewöhnlicher Farbe, indem nämlich die bekannte grüne Verbindung von Oxydul- und Oxydsalz bei diesem Mineral eine blauliche Farbe bildet. Kommt in den Eisengruben bei Lobenstein im Voigtlande vor. Seine Farbe ist blass indigblau, Symplesit.

Digitized by Google

bisweilen zwischen indigblau und seladongrün, selten berg- oder lauchgrün, und dann nur oberflächlich. Bildet platte, nadelförmige Krystalle, die auf vollkommeneren Durchgängen Perlmutterglanz zeigen. Ist durchscheinend, bis halb durchsichtig. Specif. Gewicht = 2,957. Enthält 25 bis 26 Procent Wasser, wird beim Glühen braun, riecht nach Arsenik, beim Glühen auf der Kohle schwarz und magnetisch. Sehr wahrscheinlich enthält dieses Mineral neben dem arseniksauren Eisenoxyd-Oxydul auch phosphorsaures Eisen, woher seine blauliche Farbe.

Wenn man Mineralien-Beschreibungen dieser Art liest, so kann man sich unmöglich der Bemerkung enthalten, dass es so viele arbeitsame Mineralogen gibt, welche die physischen Charactère der Mineralien bis ins Kleinliche studiren, nach ihnen Eintheilungen machen und Namen geben, und dabei nicht im Stande sind, mit nöthiger Sicherheit die Hauptfrage zu lösen, was das Mineral eigentlich ist. — Die Zeit wird jedoch wohl einmal für die Mineralogie kommen, wo die Hauptfrage von allen Mineralogen als solche betrachtet wird. Der von Mohs behauptete Satz, dass von der Chemie nichts in die Mineralogie gehöre, worüber Cuvier mit Recht äusserte, „qu'il a fait reculer la science", wird wohl einmal mit den nicht chemischen Mineralogen aussterben, denn eher wird die Mineralogie keine wahre Wissenschaft werden, ihre Beschreibungen werden bis dahin nur den Zeichen auf der Emballage unbekannter Waaren gleichen.

Kohlensaure Yttererde. A. F. Svanberg und C. Tenger haben dem Museum der Academie der Wissenschaften ein von

ihnen gefundenes neues Mineral aus dem Feldspathbruch zu Ytterby mitgetheilt. Es ist kohlensaure Yttererde. Sie kommt meistens als dünner, weisser Anflug vor, der in den letzteren Jahren in den Sprüngen des Gadolinits angetroffen worden ist. Sie ist aber auch auf anderem Gestein vorgekommen und in so dicken Massen, dass sie untersucht werden konnte. Einige Mal glaubte man Zeichen einer strahligen Krystallisation zu finden.

Bekannt gewesene Mineralien.

Quecksilber in neueren Erdschichten.

Im Jahr 1760 entdeckte man in dem Terrain, auf welchem die Stadt Montpeiller steht, metallisches Quecksilber, und da dies mit den Ideen von dem gewöhnlichen Vorkommen dieses Metalls nicht übereinstimmte, so nahm man seine Zuflucht zu der absurden Erklärung, es könne davon herrühren, dass man in den Hospitälern bei der grossen Anzahl syphilitischer Kranken so viele Quecksilberpraeparate anwende. Marcel de Serres*) hat gezeigt, dass das Quecksilber nicht nur in den unter der Stadt befindlichen Schichten vorkommt, sondern auch in denen der Umgegend, und er hält es für möglich, dass dadurch die Unfruchtbarkeit dieser Stellen verursacht werde. Es findet sich nicht in der oberen Erdschicht, die aus Meersand besteht, in welchem Sandsteinbänke mit organischen Ueberresten angetroffen werden. Unter diesen befindet sich auf einem tertiären Kalksteinlager eine Schicht von einem gelblichen, mit Thon vermischten Kalksteinmergel, und in diesem kommen spärlich zerstreute Quecksilberkugeln, ohne Zeichen von begleitendem Zinnober, vor. Die Menge ist zu geringe, um Gegenstand der Gewinnung zu wer-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 286.

Digitized by Google

den. Marcel de Serres glaubt, dass sowohl hier als an mehreren anderen Punkten das Quecksilber durch Sublimation von unten herauf gekommen sei. In diesem Fall dürfte es sich jedoch nicht blos auf ein gewisses Lager beschränken.

Nickelkies. Glocker*) hat Krystalle von Nickelkies angetroffen, die ausgebildet genug waren, um erkannt, aber nicht um gemessen zu werden. Die Form ist ein Hexaëder, und er schliesst aus ihrer genaueren Untersuchung, dass sie dem rhomboëdrisch-dihexaëdrischen System angehört, und wie die Krystalle des Eisenoxyds und Korunds, einen Uebergang von dem ersteren zu dem letzteren ausmachen.

Silberkupferglanz. Sander**) hat eine natürliche Verbindung von Schwefelsilber und Schwefelkupfer, den in der Form des Schwefelkupfers krystallisirenden Silberkupferglanz, von Rudelstadt in Schlesien, analysirt. Er besteht aus:

Silber	—	52,71
Kupfer	—	30,95
Eisen	—	0,24
Schwefel	—	15,92
		99,82.

$= \mathrm{Cu} + \acute{\mathrm{Ag}}$. Man betrachtet seine Krystallform als einen von den Umständen, die beweisen sollen, dass das, was wir bisher für das Gewicht von 1 Atom Silber annahmen, eigentlich das Gewicht von 2 Atomen sei, weil es sich sonst nicht erklären lasse, dass die Verbindung isomorph ist mit Cu^2S.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 182.

**) Poggend. Ann. XL, 313.

Digitized by Google

Rammelsberg *) hat ein Eisen-Hyposulfantimonit, den Berthierit von der neuen Hoffnung Gottes zu Braunberg bei Freiberg, analysirt. Das Resultat war: Berthierit.

Eisen	—	11,432
Mangan	—	2,544
Zink .	—	0,737
Antimon	—	54,700
Schwefel	—	31,326,

entsprechend der Formel $\acute{F}e\dddot{S}b$, worin ein wenig Eisen gegen Mangan und Zink vertauscht ist.

Thaulow **) hat ein basisches Blei-Hyposulfantimonit, den Boulangerit von Nasafjäll in Lappmarken, analysirt. Es hat grosse Aehnlichkeit mit gewissen Arten von natürlichem Schwefelantimon, ist aber heller. Es besteht aus: Boulangerit.

Blei	—	55,57
Antimon	—	24,60
Schwefel	—	18,86,

der Formel $\acute{P}b^3\dddot{S}b$ entsprechend und also proportional dem Rothgülden.

Walmstedt hat die Güte gehabt, mir dasselbe Mineral von der Silbergrube Alkavari in Luleå Lappmark mitzutheilen. Der Name ist ihm von Thaulow gegeben, weil das bei Molières in Frankreich gefundene Mineral zuerst von Boulanger (Jahresbericht 1837, S. 167) analysirt worden ist.

Dasselbe Mineral ist von Breithaupt ***) unter dem Namen *Plumbostib*, und vermuthlich eben-

*) Poggend. Ann. XL, 153.

**) Poggend. Ann. XLI, 216.

***) Journ. für pract. Chemie, X, 442.

Digitized by Google

falls dasselbe unter dem Namen *Embrithit* beschrieben worden. Das letztere ist nicht feinstrahlig, sondern derb und feinkörnig. Beide Varietäten sind in der Grube Algatschinski bei Nertschinsk gefunden worden. — Welche Menge von scharfsinnig ausgedachten Namen wird nicht einst ein Reformator der Mineralogie auszufegen haben.

Zinken *) hat ein zu derselben Klasse von Schwefelantimon- und Schwefelarsenik-Verbindungen gehörendes Mineral von San Antonio, bei Copiapo in Chili, beschrieben. Es ist metallisch glänzend und farblos, in Gestalt von Röhren, Nieren oder Warzen. Es enthält Kupfer mit Antimon, Arsenik und Schwefel.

Arsenikkies. Jordan **) hat einen Arsenikkies von der Grube Felicitas bei Andreasberg analysirt, der wegen seiner Zusammensetzung Aufmerksamkeit verdient. Er kommt in Quarz vor, in metallisch glänzenden, feinen, weissen Krystallnadeln und gab bei der Analyse einer mit Quarz sehr gemengten Probe:

Arsenik	— 19,906
Eisen	— 13,105
Schwefel	— 3,078
Silber	— 0,004
Quarz	— 64,000.
	100,183.

Vom Mispickel unterscheidet er sich durch einen weit geringeren Gehalt an Schwefel. Jordan stellt dafür vorschlagsweise die Formel FeS + $Fe^2 As^3$ auf.

*) Poggend. Ann. XLI, 659.

**) Journ. für pract. Chemie, X, 436.

Digitized by Google

Scherer *) hat zwei bei Modum in Norwegen vorkommende Kobalt-Mineralien untersucht, die sich von dem gewöhnlichen Kobalterz durch die Krystallform unterscheiden. Das eine davon ist in Octaëdern krystallisirt mit secundären Flächen von Würfeln, Rhomboïdaldodecaëdern und Ikositetraëdern, es hat eine silberweisse Farbe, 6,78 specif. Gewicht, und gibt beim Rösten in der Glasröhre vor dem Löthrohre ein rosenrothes Pulver. Es besteht aus: Kobalthaltige Mineralien von Modum in Norwegen.

Kobalt	—	20,01
Eisen	—	1,51
Arsenik	—	77,84
Schwefel	—	0,69
Kupfer	—	Spur
		100,05,

der Formel $CoAs^3$ entsprechend.

Das andere hat die Form des Arsenikkieses mit einer sehr geringen Verschiedenheit in den Winkeln; es ist ein Arsenikkies, in dem ungefähr $1/4$ des Eisens durch Kobalt substituirt ist, jedoch nicht in bestimmtem Verhältniss, sondern in dem Maasse abnehmend, als die Krystalle grösser sind, so dass es in einem sehr grossen Krystall nicht mehr als $1/5$ betrug. Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Arsenikkies und hinterlässt nach dem Rösten auf Glas rothes Eisenoxyd.

Von Dove **) ist eine wichtige Untersuchung angestellt worden, über den ungleichen Einfluss den Bergkrystalle, je nach ihren verschiedenen Formvarietäten bei der Polarisation des Lichts aus- Bergkrystall.

*) Poggend. Ann. XLII, 546.

**) Poggend. Ann. XL, 607.

Digitized by Google

üben. Es ergab sich daraus, dass sie in dieser Beziehung in 3 Klassen getheilt werden können:

1) solche welche die Polarisations-Ebene nach rechts drehen.

2) in links drehende,

3) in die Combination beider, und zwar

a) rechts drehende mit Stellen, wo sie, wie combinirte Platten oder positive einachsige Krystalle sich verhalten;

b) links drehende mit eben solchen Stellen;

c) Amethyste, die an bestimmten Stellen sich wie rechts drehende, an anderen wie links drehende, und an den Uebergangsstellen sich wie positive einachsige Krystalle verhalten.

Diaspor. Dufresnoy *) hat den Diaspor aus Sibirien analysirt; hiernach besteht er aus:

Thonerde	—	74,66
Eisenoxyd	—	4,51
Kalkerde und Talkerde	—	1,64
Kieselerde	—	2,90
Wasser	—	14,58
Verlust	—	1,71
		100,00.

Hieraus berechnet er die Zusammensetzung zu A^5Aq^2. Die Kieselerde hält er für eingemengten Quarz und das Eisenoxyd für vollkommen fremd, weil es mit Salzsäure ausgezogen werden kann, ohne dass das Mineral sonst im Geringsten angegriffen wird. Er hat auch den älteren Diaspor von unbekanntem Fundort analysirt und darin gefunden:

*) Journ. für pract. Chemie, XL, 129.

Digitized by Google

Thonerde	—	78,93
Eisenoxyd	—	0,52
Kalkerde	—	1,98
Kieselerde	—	1,39
Wasser	—	15,13
Verlust	—	2,14
		100,00,

und also auch dafür dieselbe Formel. Diese Formel, wie sehr sie auch durch die Analyse unterstützt wird, kann schwerlich als die richtige angenommen werden; sie setzt $6\dot{H} + 5\dddot{Al}$ voraus, und scheint anzudeuten, dass 1 Atom Wasser entweder dem Kalksilicat allein angehört, oder dass zugleich hygroscopisches Wasser darin enthalten ist. Dann wird die Formel die natürliche $\dot{H} + \dddot{Al}$, wie sie auch Hess für das durch Säure gereinigte Mineral gefunden hat (Jahresb. 1832, 203).

Tamnau *) hat die Gründe genauer geprüft, welche Quenstedt zu der Vermuthung veranlassten (Jahresb. 1837, S. 172), dass das specksteinartige Mineral, welches bei Snarum in Norwegen Afterkrystalle in Serpentin bildet, deren Form dem Olivin oder Chrysolith anzugehören scheint, nichts anderes als verwitterter Olivin sei. Tamnau findet diese Vermuthung wenig wahrscheinlich. Er glaubt, dass die Afterkrystalle vielmehr dadurch entstanden seien, dass Krystalle von Chrysolith aufgelöst und weggeführt worden wären, und die Höhlungen sich darauf mit derselben Substanz ausgefüllt hätten, welche die umgebende Bergart ausmacht, nemlich Serpentin. Serpentin-Krystalle von Snarum.

Das im Jahresb. 1829, S. 201, angeführte Mi- Nontronit.

*) Poggend. Ann. XLII, 462.

Digitized by Google

neral von Nontron, von **Berthier** Nontronit genannt, ist in einer Eisengrube bei Andreasberg gefunden, und von **Biewend***) analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

Kieselsäure	—	41,10
Eisenoxyd	—	37,30
Wasser	—	21,53
		99,96.

Es ist also $FS^2 + 2Aq$, aber die zu geringe Wassermenge, so wie auch ein geringer Ueberschuss von Eisenoxyd, verglichen mit der oft zeisig grünen Farbe des Minerals, zeigen, dass es ein entsprechendes wasserhaltiges Silicat von Eisenoxyd-Oxydul eingemischt enthalten müsste.

Dasselbe Mineral ist auch bei Montmort, unweit Autun in Frankreich gefunden und von **Jacquelain****) analysirt worden. Er fand es bestehend aus:

Kieselerde	—	41,31
Eisenoxyd	—	35,69
Thonerde	—	3,31
Kupferoxyd	—	0,90
Zinkoxyd	—	Spur
Kalkerde	—	0,19
Wasser	—	18,63.

Er berechnet dafür die Formel $AS^7 + 7FS + 11Aq.$, was theoretisch durchaus unwahrscheinlich ist. Die vorhergehende Analyse scheint es ausser Zweifel zu setzen, dass das Mineral ein wasserhaltiges Bisilicat von Eisenoxyd ist, welches in den bei-

*) Poggend. Ann. XLI, 162.

**) Annal. de Ch. et de Phys. XLVI, 101.

Digitized by Google

den französischen Varietäten eine kleine Menge fremder Mineralien eingemischt enthält.

Schrötter*) hat ein Mineral von Döllenberg bei Frauenstein im Brucker Kreise untersucht, welches er Opalin-Allophan genannt hat, und welches nesterweise zwischen Bergkalk und Thonschiefer vorkommt. Es besitzt keine bestimmte Textur oder Theilbarkeit, ist hell smaragdgrün bis hellbraun, hat Glasglanz, gibt einen weissen Strich, ist halbdurchscheinend, hat 1,985 bis 2,016 spec. Gewicht, gibt vor dem Löthrohr Wasser, schmilzt aber weder für sich noch mit Soda, und besteht aus: Opalin-Allophan.

Kieselerde	—	11,95
Thonerde	—	46,30
Eisenoxyd	—	2,95
Kalkerde	—	1,30
Schwefelsäure	—	0,78
Kupferoxyd	—	0,25
Wasser	—	36,20
		99,73

Dies gibt nothdürftig die Formel $A^2SAq^4+2AAq.$, oder $A^4S+6Aq.$, mit Vernachlässigung des Uebrigen als zufällig.

Glocker**) hat eine ausführliche Beschreibung des Halloisits von Mechomitz in Ober-Schlesien, nebst einer Analyse desselben von Oswald mitgetheilt, zufolge welcher er besteht aus: Halloisit.

Kieselerde	—	40,25
Thonerde	—	35,00
Wasser	—	24,25
Talkerde	—	0,25

*) Poggend. Ann. XLI, 380.

**) Poggend. Ann. XLII, 173.

Er enthält eine Spur von Mangan und entspricht der Formel $AS^2Aq^2 + AS^3Aq^3$.

Phenakit. Beyrich*) hat das Krystallsystem des Phenakits genauer studirt und vollständig entwickelt, wozu er Exemplare von Framont anwandte, welche die von Nordenskjöld für den sibirischen gegebene Grundform bestätigen. In Betreff des Einzelnen muss ich auf die Abhandlung hinweisen.

Pyrosmalit. Brooke**) hat eine mit Abbildungen begleitete Beschreibung eines wohl ausgebildeten Pyrosmalit-Krystalls von Nordmarken geliefert. Er ist ein an den Enden quer abgestumpftes, reguläres sechsseitiges Prisma, dessen Kanten aber durch 2 Flächen ersetzt sind, von denen die obere mit 148° 30′ und die untere mit 129° 13′ gegen die Endfläche geneigt ist.

Agalmatholit. v. Holger***) erklärt, der Agalmatholit habe so sichere äussere Charactere eines Talkerdesilicats, dass die, welche ihn analysirt und keine Talkerde, sondern Thonerde darin gefunden hätten, die Thonerde von der Talkerde zu unterscheiden nicht verstanden hätten. Unter diesen ungeschickten Chemikern befinden sich, ausser Lychnell, welcher ihn zuletzt analysirt hat (Jahresb. 1836, S. 218), ganz unerwartet auch Klaproth und Vauquelin. v. Holger, der einen wirklichen Agalmatholit analysirt zu haben versichert, fand ihn zusammengesetzt aus:

---

*) Poggend. Ann. XLI, 323.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 261.

***) Zeitschrift für Physik E. v. Baumgärtner, V, 1.

Kieselerde	—	61,0
Talkerde	—	25,4
Kalkerde	—	3,0
Thonerde	—	5,0
Manganoxydul	—	0,9
Eisenoxydul	—	4,3
		99,7.

Diese Zusammensetzung gehört den Talkarten an. Dass Klaproth, Vauquelin und Lychnell Thonerde und Talkerde zu unterscheiden verstanden haben, dürfte vielleicht sicherer anzunehmen sein, als die Voraussetzung, dass v. Holger eine dichte Talkart von Agalmatholit unterschieden habe. Es ist sonderbar, wie die Natur oft wahre Sicherheit im Urtheil durch eine feste Ueberzeugung seiner Unfehlbarkeit ersetzt.

Als ein fernerer Beweis von der Fähigkeit dieses Chemikers, Thatsachen zu beurtheilen, kann noch seine Beobachtung angeführt werden*), dass ein in der Nachbarschaft von Wien bei Mannersdorf und Vösendorf gefundener Thonmergel nicht nur mit Säuren braust, sondern auch dem Wasser, welches damit angerührt wird, die Eigenschaft ertheilt, geröthetes Lackmuspapier wieder blau zu machen und in der Luft eine Haut abzusetzen, woraus er schliesst, dass diese Thonmergellager 1 bis 2 Procent ätzender Kalkerde enthalten. Ebenso gut könnte man bei unserem gewöhnlichen Brunnenwasser diese Reaction und die Haut für einen Beweis nehmen, dass diese Wasser richtiges Kalkwasser seien.

Breithaupt hat den Namen Periklin einem Periklin.

*) Zeitschrift für Physik E. v. Baumgärtner, IV, 308.

zu den natronhaltigen Feldspathen gehörenden Mineral gegeben, aus dem Grunde, weil es ein geringeres spec. Gewicht und einige Winkelverschiedenheiten vom Albit besitzt. Dieses Mineral vom St. Gotthardt ist von Thaulow*) analysirt worden, der es zusammengesetzt fand aus:

Kieselsäure	—	69,00
Thonerde	—	19,43
Natron	—	11,47
Kalkerde	—	0,20
		100,10

Dies gibt die Formel $NS^3 + 3AS^3$, was die Formel des Albits ist. G. Rose**) hat die Winkel untersucht, und sie einigermassen von denen des Albits abweichend gefunden, was jedoch nicht mehr beträgt, als von dem Umstande abgeleitet werden kann, dass die Flächen des Periklins gewöhnlich mehr oder weniger gestreift und gewölbt oder convex sind. Es blieb also das specif. Gewicht übrig, welches beim Albit = 2,61 bis 2,63 und beim Periklin aus Tyrol und vom St. Gotthardt = 2,437 bis 2,457 war. Als aber das Mineral pulverisirt wurde, gab es = 2,637 bis 2,647 specif. Gewicht. Von pulverisirtem Albit wurde das specif. Gewicht nicht bestimmt. Hier geht also wieder eine von Breithaupt's neuen Species unter, und wie viele sind nicht noch übrig, die denselben Weg gehen werden? Ich bin weit entfernt, Breithaupt's minutiöse Untersuchungen der äusseren Verschiedenheiten der Mineralien gering zu schätzen; sie aber für mehr gelten

*) Poggend. Ann. XLII, 571.
**) Poggend. Ann. XLII, 575.

zu lassen, als für Veranlassungen, um auf anderem Wege zu ermitteln, ob sie sich auf wirkliche Verschiedenheiten gründen, und ohne diese auf sie neue Species zu gründen, ist und bleibt stets tadelnswerth, wie jede andere oberflächliche Behandlung der Wissenschaft.

Unter dem Namen Gedrit beschreibt Dufresnoy*) ein Mineral, welches als Geschiebe bei Gedre vorkommt. Es ist nelkenbraun, krystallinisch, theils faserig theils blättrig. Es ritzt Glas, wird aber von Quarz geritzt. Specif. Gewicht = 3,260. Nach seiner Analyse besteht es aus: Gedrit.

Kieselerde	—	38,811
Thonerde	—	9,309
Eisenoxydul	—	45,834
Talkerde	—	4,130
Kalkerde	—	0,666
Wasser	—	2,301

Dies gibt nothdürftig die Formel $\left.\begin{matrix}mg\\C\end{matrix}\right\} S^2 + 6fS + 2AS$, und scheint den Varietäten des Hypersthens anzugehören.

Das Mineral, welches unter dem Namen Davidsonit (Jahresb. 1838, S. 205) bekannt geworden, ist von Lampadius**) analysirt und als eine Varietät von Smaragd erkannt worden. Davidsonit.

Das asbestartige Mineral von Sterzing in Tyrol, längst bekannt unter dem Namen Bergholz, ist von Thaulow***) analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus: Bergholz.

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 129.
**) Journ. für pract. Chemie, X, 249.
***) Poggend. Ann. XLI, 635.

Digitized by Google

Kieselerde	—	55,505
Eisenoxyd	—	19,442
Talkerde	—	14,500
Kalkerde	—	0,100
Thonerde	—	0,040
Wasser	—	10,260.

Dies gibt die Formel $mgS^3Aq^3 + FS^2Aq^2$. Thaulow gibt die chemische Formel $\dddot{F}e\dddot{S}i^3 + \dot{M}g^3\dddot{S}i^2 + 5\dot{\dot{H}}$, aber es ist offenbar, dass ein basisches Salz von einer stärkeren Basis nicht chemisch verbunden sein kann mit einem neutralen Salz von einer schwächeren Basis, und dass also die Neutralität auf die Verbindung der stärkeren Basis übertragen werden muss, was auch hier ganz gut passt.

Turmalin. Hausmann *) hat Turmalinkrystalle vom Sonnenberg bei Andreasberg beschrieben. Sie bieten das erste entschiedene Beispiel dar, wo Flächen des stumpferen Rhomboëders sich an dem Krystallende zeigen, welches während dem Erkalten Elektricität hat, und Flächen eines Scalenoëders an dem entgegengesetzten. Die Flächen sind auf dem ersteren matt und auf dem letzteren glänzend.

Grünsand. Turner **), dessen im verflossenen Jahre erfolgter Tod die Wissenschaft tief betrauert, hat die grünen Partikelchen untersucht, welche dem Grünsand seine Farbe geben. Sie bestanden aus:

---

*) Poggend. Ann. XLII, 580.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 36.

Kieselerde .	—	48,5
Eisenoxydul .	—	22,0
Thonerde .	—	17,0
Talkerde .	—	3,8
Wasser . .	—	7,0
Spur von Kali	—	
		98,3.

Sie scheinen also feine Theile eines chloritartigen Minerals zu sein.

Chloritoid.

Das aus dem Marmorbruch Marmorskoi herstammende, unter dem Namen Chloritspath bekannte Mineral, dem G. Rose den Namen *Chloritoid* gegeben hat, ist von v. Bonsdorf *) analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Kieselsäure .	—	27,48
Talkerde .	—	4,29
Eisenoxydul	—	27,05
Manganoxydul	—	0,30
Thonerde .	—	35,57
Wasser . .	—	6,95.

Hieraus berechnet v. Bonsdorff die Formel $\overset{f}{mg}S + A^2S + 3Aq.$, welche von der aus Erdmanns Analyse (Jahresb. 1837, S. 176) abgeleiteten abweicht.

Barytocalcit.

Im vorigen Jahresberichte, S. 206, erwähnte ich unter den neuen, von Thomson analysirten Mineralien zweier, von denen das eine aus $2\dot{C}a\ddot{C} + \dot{B}a\ddot{C}$ bestehen, das andere ein Doppelsalz von 1 Atom schwefelsaurer und 2 Atomen kohlensaurer Baryterde sein sollte. Diese sind nun von

*) Gustav Rose's Reise nach dem Altai und dem Kaspischen Meere I, 252.

Neuem von Johnston *) untersucht worden. Das erstere fand er aus $\dot{C}a\ddot{C}+\dot{B}a\ddot{C}$ zusammengesetzt und mit der vorher bekannt gewesenen Verbindung gleich krystallisirt. Das andere ist ganz einfach kohlensaure Baryterde. Thomson **) hat seine Analyse wiederholt und, wiewohl sie mit der früheren Formel nicht mehr übereinstimmt, so hat er doch eine andere als Johnston erhalten, für dessen Resultat jedoch die Krystallform spricht. Thomson gibt jetzt die Formel $\dot{M}n\ddot{C}+4\dot{C}a\ddot{C}+4\dot{B}a\ddot{C}$. Dieser Mangangehalt, wenn er vorhanden ist, wurde offenbar von einer entsprechenden Portion von Calcium ersetzt. Es wird interessant werden zu sehen, wie viele von den Resultaten der im letzten Jahresberichte mitgetheilten Thomson'schen Analysen die Prüfung anderer Chemiker bestehen werden.

Fossile Knochen.

v. Bibra ***) hat fossile Knochen von Schrebheim bei Schweinfurt analysirt. Bei diesen Knochen fand der sonderbare Umstand statt, dass die Knochenerde daraus ganz weggeführt worden war, so dass man hier ungefähr dasselbe Verhältniss annehmen kann wie bei den Krystallausfüllungen, die wir Afterkrystalle nennen. Die Knochen liegen in Keuperkalk und bestanden aus:

Schwefelsäure	—	3,437
Kohlensäure	—	4,400
Kieselsäure	—	9,600
Thonerde	—	63,400
Kalkerde	—	3,589

*) L. and E. Phil. Mag. X, 373.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 45.

***) Journ. für pract. Chemie, XII, 166.

Digitized by Google

Talkerde	—	0,294
Manganoxydul	—	5,954
Fluor	—	4,327
Wasser	—	5,000

Die Analysen wurden 4 Mal mit sehr wohl übereinstimmenden Resultaten wiederholt.

Shepard *) hat unter dem Namen *Edwardsit* phosphorsaures Ceroxydul untersucht, welches im Gneis in Connecticut in der Nachbarschaft von Yantiefallena in Norwich vorkommt. Es bildet Krystalle, die ein schiefes rhombisches Prisma zur Grundform haben; die kleinen Prismen haben gewöhnlich vierseitige Zuspitzung. Es ist hyacinthroth, gibt weissen Strich, ist durchscheinend bis durchsichtig. Specif. Gewicht = 4,2 bis 4,6. Es wird in Krystallen von ⅓ Zoll Länge und ⅙ Zoll Breite gefunden. Vor dem Löthrohr wird es perlgrau mit einem Stich ins Gelbe. Schmilzt an dünnen Kanten zu einem durchscheinenden Glas. Die Analyse gab: Edwardsit.

Ceroxydul	—	56,53
Phosphorsäure	—	26,66
Zirkonerde	—	7,77
Thonerde	—	4,44
Kieselerde	—	3,33
Spuren von Beryllerde, Talkerde und Eisenoxyd		
		98,73.

Das Verhältniss der Phosphorsäure zum Ceroxydul weist $\dot{C}e^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ aus.

G. Rose **) hat den Brochantit genauer beschrie- Brochantit.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 185.

**) Poggend. Ann. XLII, 468.

ben, welcher auf der Gumeschewstoischen Kupfergrube unweit Ecatherinenburg vorkommt. Das Mineral ist selten, theils derb, theils in 1 bis 2 Linien langen, smaragdgrünen, glasglänzenden, 1 und 1 achsigen Krystallen, deren Abbildung mitgetheilt ist. Sie sind härter, wie Kalkspath, besitzen auf den Bruchflächen Perlmutterglanz, = 3,907 specif. Gewicht und dieselbe Zusammensetzung wie das von Retzbanya.

Kupferglimmer. Der sogenannte Kupferglimmer von Goslar ist von Borchers*) analysirt worden. Er ist ein blassgelbes, oft goldgelbes, metallisch glänzendes, artificielles Mineral, welches in äusserst dünnen, glimmerartigen, sechsseitigen Tafeln in einem schlecht beschaffenen Kupfer, dem Glimmerkupfer der Hüttenleute, eingemengt enthalten ist, und nach der Auflösung des Kupfers in Salpetersäure zurückbleibt. Dieses eigenthümliche Product besteht nach Borchers Analyse aus:

Kupferoxyd	44,278
Nickeloxyd	30,612
Antimonoxyd	25,110

Kupfer- und Nickeloxyd enthalten darin zusammen 4 Mal so viel Sauerstoff, wie das Antimonoxyd.

Vanadinsaures Bleioxyd. Damur**) hat ein vanadinsaures Bleioxyd von unbekanntem Fundort analysirt. Es sitzt auf Quarz und bildet braungelbe Warzen, die im Bruche dunkelgrün sind, aber ein blassgelbes Pulver liefern. Es enthält:

*) Poggend. Ann. XLI, 335.

**) Journ. für pract. Chemie, XI, 134.

Chlorblei	—	8,889
Bleioxyd	—	63,725
Zinkoxyd	—	6,345
Kupferoxyd	—	2,960
Vanadinsäure	—	15,860
Wasser	—	3,800
		101,579.

Manganoxydul-Alaun.

Apjohn*) hat ein Mineral aus Afrika analysirt, welches in schneeweissen seideglänzenden, 6 Zoll langen Fasern vorkommt, und aus $\dot{M}g\dddot{S} + \dddot{\bar{A}l}\dddot{S}^3$ besteht, also ein Alaun ist, worin der Kaligehalt durch Manganoxydul ersetzt ist.

Chlorblei mit kohlensaurem Bleioxyd.

Brooke**) hat eine Abbildung mit Winkelmessungen von dem Doppelsalz aus kohlensaurem Bleioxyd und Chlorblei von Cornwall geliefert.

Organische Ueberreste.

J. B. Trommsdorff***) hat eine dem Paraffin ähnliche Substanz untersucht, die in der Gegend von Redwitz in Spalten von Fichtenstämmen vorkommt, die in einem Torflager gefunden wurden. Sie bildet feine weisse Blättchen, ähnlich der Borsäure, fühlt sich fettig an, und ist geruch- und geschmacklos. Specif. Gewicht = 0,88. Sie schmilzt bei +107°,5, erstarrt wieder zu einer festen Masse, ist unlöslich im Wasser. Sie wird von 30 Theilen kochenden Alkohols aufgelöst, so wie auch von ⅔ ihres Gewichts kochenden Aethers, der beim Erkalten damit erstarrt. Auch wird sie von fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Beim Erkalten füllt sich die Flüssigkeit mit feinen Blättern, wodurch sie erstarrt. Sie kann

*) Annal. der Pharmacie, XXII, 272.

**) L. and. E. Phil. Mag. XI, 175.

***) Annal. der Pharmacie, XXI, 126.

Digitized by Google

unverändert überdestillirt werden, wird nicht von Salpetersäure, Kali oder Kalium angegriffen, und besteht aus 92, 429 Kohlenstoff und 7,571 Wasserstoff = CH.

Ozokerit. Malaguti*) hat den Ozokerit (Jahresb. 1835, S. 204) analysirt. Er besteht aus CH^2, gibt bei der trocknen Destillation, neben Gasen und weniger zurückbleibender Kohle, ein flüssiges, ölartiges und ein festes, krystallinisches Product, die beide ebenfalls aus CH^2 bestehen. Von dem kristallinischen glaubt er, dass es vielleicht Paraffin sein könne.

Steinkohlen. Unter der Leitung von Liebig hat Richardson**) verschiedene Arten von englischen Steinkohlen durch Verbrennung analysirt. Er hat sich viel Mühe gegeben, den Stickstoffgehalt darin zu bestimmen, aber dieser, welcher kaum 2 Procent ausmacht, konnte nicht so genau bestimmt werden, wie er wünschte, weshalb er den Sauerstoff und Stickstoff zusammen nahm. Folgende, sind die Resultate:

Kohlenarten.	Fundort.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.	Relative Heitz-Kraft.
Splintkohle	Wylam.	74,823	6,180	5,085	13,912	109
	Glasgow.	82,924	5,641	10,457	1,128	104
Kannelkohle	Lancashire.	83,753	5,660	8,039	2,548	118
	Edinburgh.	67,597	5,405	12,432	14,566	100
Cherrykohle	Newcastle.	84,846	5,048	8,430	1,676	112
	Glasgow.	81,204	5,452	11,923	1,421	108
Cakingkohle	Newcastle.	87,952	5,239	5,416	1,393	119
	Durham.	83,274	5,171	3,036	2,519	111.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LIII, 390.

**) Annal. der Pharmacie, XXIII.

Quellsäure und Quellsatzsäure.

Torosiewicz*) hat die im vorigen Jahresbericht, angeführte Angabe von Lampadius, dass Quellsäure und Quellsatzsäure im Torf enthalten seien, bestätigt. Buchner**) hat sie in dem Mineralwasser zu Greifenberg bei Ammersee gefunden, zugleich mit einer anderen, noch nicht bestimmten, aber damit analogen Säure, die er *Kanizsäure* genannt hat, weil sie zuerst in dem Kanizbade bei Partenkirchen gefunden wurde.

Hermann versichert von Neuem den meteorischen Ursprung des Steins aus salzhaltigem Anhydrit, der im Jahr 1828 in einem russischen Lager bei Widdin herabgefallen, und wovon der Fürst Gortschakoff Augenzeuge gewesen sei. Hermann hatte 1833 einen Bericht darüber mitgetheilt. Er hat nun von einem anderen Augenzeugen, dem General Freiherrn v. Geismar, ein neues Stück desselben Steins erhalten, welches er an Reichenbach in Wien übersandt hat, damit es auch von anderen Naturforschern besehen und geprüft werden könne. Leider ist es jedoch nicht die Natur des Steins, welche hier dem meisten Zweifel unterworfen ist, sondern die Frage, ob es der ist, welcher herab fiel, oder ob jemals ein kochsalzhaltiger Anhydrit in Gestalt eines Meteorsteins vom Himmel gefallen ist. Höchst achtungswerthe Augenzeugen, ungewohnt in solchen Fällen die skeptische Genauigkeit anzuwenden, welche bei Beobachtungen dieser Art erfordert wird, können leicht getäuscht worden sein. Die Anfgabe über den Fall dieser Meteorsteinart muss also in der

*) Buchners Repert. Z. R. XI, 207.

**) Buchners Repert. Z. R. I, 145.

Geschichte der Wissenschaft so lange als eine Unwahrscheinlichkeit stehen bleiben, bis er nochmals genauer beobachtet sein wird, gleichwie es mit den gewöhnlichen Meteorsteinen der Fall gewesen ist.

Pathologie der Mineralien.

v. **Holger***) hat sich vorgenommen, die Mineralogie mit einer ganz neuen Abtheilung zu bereichern, von der man sich vor ihm nichts träumen liess, nemlich mit einer *Pathologie des Mineralreichs*. Um eine Pathologie haben zu können, müssen die Mineralien auch Leben haben. „Jetzt hält Niemand mehr", sagt v. **Holger**, „die Mineralien für *todte* Körper, und stellt sie mit den *lebenden*, *organischen* in Gegensatz; sondern man glaubt, dass sie *leben*, wiewohl auf eine andere Art, wie jene. Sie müssen also eine Lebenskraft haben, u. s. w". Von dieser Einleitung kommt er zu den *Krankheiten* der Mineralien, die den Gegenstand der Mineral-Pathologie ausmachen. Er sucht dabei zu zeigen, dass die Mineralien krank sein können hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer Form und ihres Ursprungs. Es steht also fest, was schon vor ungefähr 2000 Jahren ein Philosoph sagte, dass nichts so ungereimt sei, was nicht einmal von einem Gelehrten behauptet werden könnte.

*) Zeitschrift für Physik von Baumgärtner und Ritter v. Holger, V, 159.

Berichtigung. Auf Bogen 1—9 lies: Jahres-Bericht XVIII, statt XVII.

Digitized by Google

Pflanzenchemie.

Die Pflanzenchemie fährt fort, das Hauptfeld der Bearbeitung der Chemiker zu sein; auch ist keines belohnender. Wenig cultivirt, bis vor wenig Jahren, ist das Meiste da neu, und das Resultat fast jeder wohl ausgeführten Untersuchung wird eine für die Theorie der Wissenschaft mehr oder weniger wichtige Entdeckung. Die Ansichten, welche ich schon lange geltend zu machen gesucht habe, die Analogie zwischen den unorganischen und organischen Zusammensetzungen aufzusuchen, von den Gesetzen der ersteren die Gesetze der letzteren zu schliessen, einen grossen Theil der organischen Körper, wie z. B. die vegetabilischen Säuren*), den Alkohol, Aether, u. s. w. als Oxyde von zusammengesetzten Radicalen zu betrachten, haben bald Beifall bald Widerstand gefunden. Viele Chemiker haben es vorgezogen, die vegetabilischen Körper als aus binären, der

*) Diese Ansicht findet sich schon in den älteren Auflagen meines Lehrbuchs der Chemie ausgedrückt (Lärbok i Kemien. Stockholm 1817 D. I. p. 544. — Uebersetzt ins Deutsche von Blöde. Dresden 1820. Th. I. S. 742). Besonders ist sie in der letzten deutschen Auflage, die sich noch im Druck befindet, ausführlicher entwickelt worden.

Digitized by Google

unorganischen Reihe angehörenden und im Allgemeinen darin darstellbaren Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Wasser, mit Kohlenoxyd, mit Kohlensäure, u. s. w. zusammengesetzt zu betrachten; und diese Idee hat unter den ausgezeichnetsten Chemikern unserer Zeit eifrige Vertheidiger gefunden, in welcher Beziehung Mitscherlich's Ansichten über die Zusammensetzung der Benzoësäure (Jahresb. 1836, S. 245) und Dumas's bis in die letzten Jahre vertheidigte Ansicht, den Alkohol und die Aetherarten als Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Wasser zu betrachten, die am meisten in die Augen fallenden Beispiele darbieten. Ich habe lange die Hoffnung gehabt, dass die Vorstellung, welche sich bei der theoretischen Betrachtung dieses Gegenstandes meinem Nachdenken als die einfachste darbot, eben so auch Anderen, welche in diesem Gegenstand forschen, nach und nach sich darstellen würde, und habe dies schon in dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 225, in Beziehung auf einen Chemiker geäussert, dessen Genie in diesem Gebiete eines der fruchtbarsten ist. Mit um so grösserer Befriedigung erlaube ich mir daher, hier einen Auszug aus einer Art von wissenschaftlichen Program zu geben, welches von Dumas in seinem und Liebig's Namen am 23 October 1837 der Academie der Wissenschaften zu Paris vorgelegt worden ist*).

Nachdem Dumas zu zeigen gesucht hat, dass die Gesetze für die Zusammensetzung der unorganischen Natur mit einiger Gewissheit aufge-

*) Journ. de Ch. med. 2de Ser., III, 618.

Digitized by Google

klärt seien, und für die Erfahrung nur übrig bleibe, sich mit neuen Anwendungen davon bekannt zu machen, äussert er:

„In der That, um mit 3 oder 4 Elementen so viele und vielleicht noch mehr variirende Verbindungen, wie sie den Gegenstand der ganzen unorganischen Chemie ausmachen, hervorzubringen, hat die Natur einen eben so einfachen, wie unerwarteten(?) Weg gewählt; denn aus (für uns einfachen) elementaren Körpern hat sie Verbindungen hervorgebracht, die mit denselben Eigenschaften begabt sind, wie die Elemente selbst: Dies ist das Geheimniss der ganzen organischen Chemie."

„Also besitzt die organische Chemie ihre eignen, den Elementen analogen Körper, die in der unorganischen Natur bald die Rolle der Metalle, bald die des Sauerstoffs spielen. Cyan, Amid, Benzoyl, die Radicale von Ammoniak, Alkohol und anderen analogen Körpern sind von dieser Art. Diese sind die eigentlichen Elemente, mit denen die organische Chemie operirt, nicht die entfernteren einfachen Bestandtheile, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die erst zum Vorschein kommen, nachdem jede Spur des organischen Ursprungs verschwunden ist".

„Die organische Chemie dagegen muss alle die Verbindungen umfassen, die aus zusammengesetzten Körpern entspringen, welche die Rolle der Elemente spielen."

„In der unorganischen Chemie sind alle Radicale einfach; in der organischen sind alle Elemente zusammengesetzt; darin besteht der ganze Unterschied. Die Verbindungs- und Reactions-Gesetze sind in beiden dieselben. Vielleicht

Digitized by Google

dürfte man im prophetischen Geiste hinzufügen, dass der am wenigsten vorgeschrittene Theil von diesen beiden Theilen der Chemie nicht derjenige ist, welchen man dafür hält".

„Wenn auch die Radicale der unorganischen Chemie, der Schwefel, die Metalle, der Sauerstoff ebenfalls wirklich zusammengesetzt wären, so kann doch Niemand voraussehen, wie bald ihre Zersetzung gelingen wird; denn wenn diese Zersetzung möglich ist, so erfordert sie Kräfte, die wir nicht kennen. In der organischen Chemie ist das Verhältniss umgekehrt und die Schwierigkeit geringer. Hier sind die Radicale zusammengesetzt, und die ganze Kunst besteht darin, sie so zu behandeln, dass sie nicht in ihre elementaren Bestandtheile aufgelöst werden. Diese ihre Zersetzung kann man voraussehen und verhindern; denn sie findet nach leicht begreiflichen Gesetzen statt. Auch ist es durchaus nicht schwer, ein organisches Radical zu erkennen und dasselbe unzersetzt aus einer Verbindung in eine andere überzuführen."

„Die organische Chemie bietet also Radicale dar, von denen einige die Rolle der Metalle, andere die des Sauerstoffs, Schwefels und Chlors spielen. Diese Radicale können sich unter sich, so wie auch mit einfachen Körpern verbinden, und veranlassen dadurch nach den einfachsten Gesetzen der unorganischen Natur die Entstehung aller organischen Körper".

„Diese Radicale zu entdecken, zu studiren und ihre Eigenschaften zu bestimmen, ist *seit 10 Jahren* ein *täglicher* Gegenstand *meiner* und Liebig's Forschungen gewesen" u. s. w.

Digitized by Google

Nach dieser theoretischen Ansicht zeigt Dumas an, dass er und Liebig ihre Laboratorien geschickten und dem Gegenstand sich eifrig widmenden, jungen Chemikern geöffnet hätten, um gemeinschaftlich mit ihnen alle organischen Körper zu analysiren, die von Andern angestellten Analysen zu revidiren, das Radical eines jeden Körpers zu bestimmen und seinen Eigenschaften nach zu untersuchen, und hoffentlich gemeinschaftlich einen vorläufigen Bericht über den gegenwärtigen Zustand der organischen Chemie zu liefern, der in der Brittischen Naturforscher-Versammlung im September 1838 vorgetragen werden sollte.

Diese geistreiche Erklärung von Dumas hat gewiss einen jeden Freund der Wissenschaft erfreut, wenn auch einer oder der andere sich, gleich mir, über den Ausdruck verwundert haben wird, dass Dumas *bereits* 10 *Jahre täglich* gearbeitet habe, um eine Ansicht zu befestigen und zu erörtern, die er noch bis im vorigen Jahr, in scharfen Streiten mit Liebig, bestritten hat, selbst für das einfachste von allen Oxyden, dessen Natur und Eigenschaften den Schlüssel für diese Ansicht besser, als die irgend eines andern gibt, nemlich das Aethyloxyd. Ohne Zweifel macht es Dumas's Beurtheilungskraft viel Ehre, in dem Streit mit Liebig seinem Gegner die Siegespalme überlassen zu haben, und würde ihm zu noch grösserer Ehre gereicht haben ohne diesen Versuch zu einem Anachronismus, der leicht eine weniger gute Auslegung veranlassen könnte.

Eine Vereinigung zu einer gemeinschaftlichen grossen Arbeit von den zwei ersten Namen in

Digitized by Google

diesem Zweige der Chemie dürfte den Gelehrten in dieser Wissenschaft grosse Hoffnungen geben. Ich theile sie nur mit Ungewissheit. Für eine solche Verbindung gilt, was man von ähnlichen Verbindungen im bürgerlichen Leben erfahren hat; in den Wissenschaften erregt sie noch grössere Besorgniss vor getheilten Ansichten. Die Vereinigungen glücken für die Ausführung einer gemeinschaftlichen Forschung über einen gewissen Gegenstand, indem der eine dem anderen hülfreiche Hand leistet, und täglich die Ideen wechselseitig ausgetauscht werden, aber für ein grösseres Feld der Wissenschaft, wo Tausende von streitigen Gesichtspuncten sich darbieten, und die Interessenten getrennt von einander leben und selbst ein gewissermaassen getrenntes Publicum haben, sind die Schwierigkeiten für die Dauer noch grösser. Der Gelehrte hat gewöhnlich nicht blos die Wahrheit zum Zweck seiner Forschung; die Ehre, welche ihre Erforschung mit sich bringt, statt eine ungesuchte Belohnung zu sein, wird bei Vielen ein Nebenzweck, der ebenfalls gesucht wird; bei Manchem ist er vielleicht der Hauptzweck. Dies mag ein Fehler sein, aber er ist ein Naturfehler des menschlichen Geistes und ist nicht zu tadeln, denn er bleibt immer eine edle Triebfeder zur Thätigkeit. Die Wahrheit wird Aller Eigenthum, wer aber will mehr oder weniger von der ersehnten Ehre, sie zu Aller Vortheil hervorgezogen zu haben, an Andere verschenken? — Ich bitte die ausgezeichneten Chemiker, deren öffentlich angekündigte Vereinigung diese Bemerkungen veranlasst hat, im Fall diese Zeilen unter ihre Augen kommen, diesen ebenfalls öffent-

Digitized by Google

lichen Ausdruck *meiner* Ansichten über diesen Gegenstand entschuldigend aufnehmen zu wollen. Es wird ein grosser Gewinn für die Wissenschaft, wenn meine Besorgnisse, wiewohl auf festen Grund gebaut, unerfüllt bleiben sollten. — Ich komme nun zu den einzelnen Gegenständen.

Einfluss der Erde auf die darauf wachsenden Pflanzen.

Pelletier*) hat neue Ansichten darzulegen gesucht über die Rolle, welche der unorganische Theil der Erde, abgerechnet als Stütze für die Pflanzen, bei der Vegetation spielt, welche daraus auflebt. Die Erde soll nach Pelletier ein Gemisch von Kieselsäure, Kalkerde und Thonerde sein; ohne ein solches zu enthalten sei sie für die Pflanzen nicht passend. Er glaubt, dass sie in unverbundenem Zustande seien. Durch beständiges Streben nach Vereinignng entstehen unendliche hydroëlektrische Paare, von denen elektrische Ströme in tausend Richtungen gehen, durch welche die Erde animirt wird und die Wurzelfasern zur Wirksamkeit angeregt werden. — Diese theoretische Ansicht hält nicht einmal eine nur oberflächliche Analyse der Ackererde aus. Scheidet man durch Schlämmen die organischen Ueberreste und den Thon von den gröberen Theilen, und zieht aus dem Thon die organischen Stoffe mit Alkali aus, so hat man die Ackererde sogleich in 4 Theile zerlegt, nemlich 1) in die im Alkali aufgelösten Stoffe, 2) in Thon, 3) in Wurzelfasern oder andere unlösliche organische Stoffe, die durch Anrühren mit Wasser und Durchseihen wieder geschieden werden, wobei der Thon mit

*) L'Institut, № 221, 374.

dem Wasser durchgeht und die gröberen Theile auf dem Seihetuche zurückbleiben, und 4) in die gröberen Sandtheilchen. Untersucht man dann den Thon und den Sand, welche das Unorganische ausmachen, so ist der Thon in den meisten Fällen, ein wasserhaltiges Silikat von Thonerde mit einem Silikat von Kali oder bisweilen Kalkerde, und der Sand ein grobes Pulver von Granit, d. h. er besteht aus Stückchen von Feldspath und Quarz, so wie aus Glimmerblättchen, selten ist er reiner Quarzsand, und zuweilen findet man ihn mit Sand von Kalksteinen vermischt, aber dies gilt nur für gewisse Gegenden, und wo er fehlt, wachsen die Pflanzen dennoch üppig, wenn sie Düngungsstoff bekommen. Diese Theorie ist also bis in ihre ersten Grundlagen unrichtig.

Ackererde. Bestandtheile derselben.

Hermann *) hat eine Ackererde analysirt, die grosse Felder von Sibirien und dem südlichen Russland bedeckt, und sich bis in Ungarn erstreckt. In Russland wird sie *Tschornasem* genannt und sie zeichnet sich durch eine Mächtigkeit von 1 bis 3 Fuss aus, die an verschiedenen Stellen bis zu mehreren Lachtern geht. Sie ist trocken umbrabraun, und feucht beinahe schwarz. Er analysirte 3 Varietäten davon, nemlich a) eine Erde, die noch nicht cultivirt worden war, b) eine länger aber nicht gut cultivirte und dadurch mager gewordene Erde, und c) eine Erde von demselben Felde, aber etwas tiefer genommen, als wohin der Pflug dringen konnte. Folgende sind die Resultate ihrer Zusammensetzung:

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 277.

Digitized by Google

		A	B	C
Sand	. . . .	51,84	53,38	52,77
Thon	Kieselerde .	17,80	17,76	18,65
	Thonerde . .	8,90	8,40	8,85
	Eisenoxyd .	5,47	5,66	5,33
	Kalkerde . .	0,87	0,93	1,13
	Talkerde . .	0,00	0,77	0,67
	Wasser . .	4,08	3,75	4,04
Mit Eisenoxyd und Thonerde verbundene Säuren.	Phosphorsäure	0,46	0,46	0,46
	Quellsäure .	2,12	1,67	2,56
	Quellsatzsäure	1,77	2,34	1,87
	Huminsäure .	1,77	0,78	1,87
	Humusextract .	3,10	2,20	0,00
	Wurzeln und Humin	1,66	1,66	1,66

Diese Analyse hat also die Vermuthung bestätigt, welche ich bereits in der letzten Auflage meines Lehrbuchs der Chemie bei der Beschreibung der Zusammensetzung der Ackererde ausgesprochen habe, dass nemlich Quellsäure und Quellsatzsäure Bestandtheile der darin enthaltenen organischen Ueberreste seien.

Hermann hat diese Körper einer Elementar-Analyse unterworfen.

Zusammensetzung der Quellsäure.

Die *Quellsäure* fand er bestehend aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	40,24	7	40,43
Wasserstoff	7,69	16	7,54
Stickstoff	7,50	1	6,69
Sauerstoff	44,57	6	45,34

Atomgewicht = 1323,3, und Sättigungscapacität = 7,55. Meine Versuche hatten das Atomgewicht nach der Zusammensetzung der Salze zu 1333,4 und die Sättigungscapacität zu 7,5 ergeben. Diese Uebereinstimmung ist sehr befriedigend.

Digitized by Google

Ich wünsche jedoch, dass man weder mein Atomgewicht noch Hermanns Analyse für etwas definitives nehme, so lange keine Einzelheiten der Analyse bekannt geworden sind, und man nicht weiss, mit welcher Sorgfalt das Analysirte gereinigt worden ist; und so lange nicht der Gehalt von 1 Atom Stickstoff, d. h. ½ Aequivalent, auch von einem derjenigen Chemiker bestätigt sein wird, die gewohnt sind, den Gehalt an Stickstoff genau zu bestimmen, was gewöhnlich um so schwieriger ist, je weniger er beträgt.

Für die *Quellsatzsäure* fand er:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	62,57	14	62,11
Wasserstoff	4,80	14	5,07
Stickstoff	15,00	3	15,41
Sauerstoff	17,63	3	17,41

Atomgewicht = 1722,9, und Sättigungscapacität = 5,80 oder ⅓ ihres Sauerstoffgehalts. Meine Versuche hatten 1693,0 und 5,9 ergeben. 3 Atome Stickstoff haben eben so viel gegen sich, wie 1 Atom, und weniger Wasserstoff in der Analyse als in der Rechnung gibt ebenfalls Veranlassung, bei dem einen oder anderen eine Unrichtigkeit zu vermuthen; aber Hermann hat mit diesen Analysen nichts, mehr bezweckt, als durch die Analyse ihres Gemenges berechnen zu können, wie viel von der einen oder der anderen in dem Gemenge enthalten ist. So fand er z. B., dass, wenn diese Ackererde mit Natron ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt wurde, der erhaltene Niederschlag aus 57,83 Kohlenstoff, 5,34 Wasserstoff 13,69 Stickstoff und 23,14 Sauerstoff bestand, was mit 4 Theilen Quellsatzsäure und 1 Theil

Quellsäure übereinstimmt. Das Humusextract, welches Wasser auszog, betrug $2\frac{1}{4}$ Tausendtel, wovon $\frac{1}{2}$ Tausendtel Asche war. In der tiefer liegenden Erde war es nicht enthalten. Die Huminsäure und Quellsäure waren die Bestandtheile, deren Menge durch fortgesetzte jährliche Bepflanzungen, ohne dazwischen geschehende Düngung, am meisten vermindert worden war.

Braconnot*) gibt folgende Methode an, um Pflanzen zum Speisevorrath frisch zu erhalten, nach Versuchen, die er mit Spargel, Endivien, römischem und gewöhnlichem Salat und Sauerampfer angestellt hat, die sich bis in den April des folgenden Jahres, als das letzte des Vorraths gegessen wurde, vollkommen frisch und leicht kochbar erhalten hatten.

Pflanzen für die Zubereitung von Speisen frisch zu erhalten.

Man legt die frische Pflanze in eine Tonne mit Spundloch, das sehr gross und mit einem einigermaassen wohlschliessenden Deckel versehen sein muss, und füllt die Tonne bis zu $\frac{3}{4}$. Auf der inneren Seite des Deckels hat man einen Stahldraht befestigt, der einen mit Schwefel getränkten Docht hält; gerade unter den Spund legt man ein Brettchen, darauf wird der Docht angezündet und der Spunddeckel zugeschlagen. Der Schwefel verbrennt dann zu schwefliger Säure und verlöscht am Ende aus Mangel an Luft; das, was von dem Docht abtropfen kann, fällt auf das Brettchen. Nach einer Weile wird die Tonne hin und her gekehrt, um die darin befindliche Pflanzensubstanz in Bewegung zu setzen und sie mit dem schwefligsauren Gas besser in Berührung zu brin-

*) Ann. de Ch. et de Ph. LXIV, 170.

Digitized by Google

gen. Das Schwefeln wird darauf in gleicher Art noch 2 Mal wiederholt. Die Wirkung davon ist, dass die Pflanzensubstanz einen Theil ihres Vegetationswassers fahren lässt und ein gekochtes Ansehen erhält. Sie wird dann herausgenommen, mit ihrer Flüssigkeit in Büchsen von Glas oder Steingut gelegt, mit Pergament oder Blase überbunden und in den Keller gestellt. Sie ist nun fertig, um nach Gefallen angewandt zu werden. Vor der Zubereitung lässt man sie in Wasser (5 bis 12 Stunden) liegen, was dann wieder abgegossen wird. Sie wird darauf in gleicher Art, wie frisch, gekocht, und hat den Geschmack der frischen Pflanze vollkommen beibehalten. Braconnot führt an, dass sich der Spargel auf diese Weise vom Ende der Spargelzeit des einen Jahrs bis zum Anfang derselben in dem folgenden Jahr so erhalten habe, dass man das ganze Jahr über mit vortrefflichem Spargel versehen gewesen sei.

Organische Schuppen auf Pflanzen.

Braconnot*) hat beobachtet, dass die Oberfläche der Blätter einer grossen Menge, den Plumbagineen angehörender Pflanzen mit feinen, weissen Schuppen bekleidet ist, wodurch sie sich rauh anfühlen. Diese Schuppen gleichen unter dem Microscop Schwämmen, und sitzen auf einem Stiel. Sie sind aus durchscheinenden Kügelchen gebildet und zeigen keine Zeichen von Krystallisation. Sie bestehen aus kohlensaurer Kalkerde. Er fand sie besonders auf den Gattungen Taxanthema und Plumbago.

Reade**) hat die Spiralgefäss- und Zellgewebe-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LIII, 373.

**) L. and E. Phil. Mag. XII, 44.

Materie der Pflanzen (letztere aus der Centralsäule der Wurzel von Hyacinthus) von allem Fremden abzusondern gesucht und sie zur Analyse durch Verbrennung an Rigg gegeben, welcher sie zusammengesetzt fand aus:

		Spiralgefässe	Zellgewebe
Kohlenstoff	—	41,8	39,2
Wasser	—	51,8	48,5
Stickstoff	—	4,3	3,9
Wasserstoff	—	1,1	—
Sauerstoff	—	—	7,4
Asche	—	1,0	1,0
		100,0	100,0.

Henslow und Lindley machten, als diese Angabe in der Versammlung der brittischen Naturforscher im verflossenen Jahr vorgetragen wurde, den Einwand, dass es für gegenwärtig eine absolute Unmöglichkeit sei, diese vegetabilischen Gewebe von den übrigen vegetabilischen Materien, von denen sie umschlossen wären, zu trennen, und dass also diese Analysen, vorzüglich was den Gehalt an Stickstoff betrifft, für die Zusammensetzung dieser Körper nichts bewiesen. Reade hat seine Angabe jedoch auf die Möglichkeit ihrer Absonderung gestützt, die den Botanikern zur Entscheidung überlassen bleiben muss. Die Wahrscheinlichkeit ist indessen deutlich auf Henslow's und Lindley's Seite.

Als eine chemische Lächerlichkeit muss ich hinzufügen, dass Rigg*), angeblich veranlasst durch häufige Aufforderungen derer, die ihn organische Körper analysiren gesehen haben, seine Organische Analyse.

*) L. and E. Phil. Mag. XII, 31.

Analysirmethode späterhin bekannt gemacht hat. Die Hauptsache besteht im Folgenden: In ein Verbrennungsrohr von 6 bis 10 Zoll Länge und 0,3 bis 0,4 Zoll Weite wird 1 Gran der zu verbrennenden Substanz gelegt, mit 30 bis 40 Gran Kupferoxyd vermischt, davor ein Zoll Kupferoxyd gelegt, darauf trockner Asbest und gewogen. Die Röhre wird mittelst eines mit Asbest gefüllten Caoutchoucrohrs mit einer Gasentwickelungsröhre verbunden. Die eine Verbindung wird so lose gemacht, dass das Verbrennungsrohr während der Operation mehrere Male darin umgedreht werden kann. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Nachdem das erste Mal die Verbrennung beendet ist, und das Rohr so erkaltet, dass es in die Hände genommen werden kann, wird das Ganze vom Gasapparat weggenommen, die Masse umgeschüttelt und die Operation erneuert. Die Verbrennung geschieht mit einer Spirituslampe, deren brennender Docht nach Hinten zu allmälig verlängert werden kann. Nach Beendigung der zweiten Verbrennung, während welcher das Rohr oft gedrehet wird, wird das Verbrennungsrohr aus dem Caoutchoucrohr gezogen und aufs Neue erhitzt, so dass das Wasser von dem Asbest weggeht. Der Verlust ist Wasser, Stickgas und Kohlensäure. Die Kohlensäure wird dem Volum nach mittelst Kalilauge bestimmt; das, was diese nicht einsaugt, ist die atmosphärische Luft des Apparats und Stickgas, welches nach Abzug der ersteren vom Volum auf Gewicht bestimmt wird, und das, was das Rohr mehr verloren hat, als Stickstoff und Kohlensäure wiegen, ist Wasser. Bemerkt muss werden, dass die Publication die-

Digitized by Google

ser Methode vom 7 Dec. 1837 datirt ist, und sich in einem wissenschaftlichen Journal findet, dessen Titel mit den Namen von D. Brewster, R. Taylor und R. Phillips glänzt.

Richardson*) hat als Substitut für Kupferoxyd bei organischen Analysen das zweifach chromsaure Bleioxyd empfohlen, welches erhalten wird, wenn man ein Bleisalz durch zweifach chromsaures Kali zersetzt, den Niederschlag wohl auswäscht, schmilzt und pulverisirt. Die Vortheile davon sind: 1) es ist so schwer, dass es in weit geringerem Volum, als Kupferoxyd, angewandt werden kann, 2) es enthält ungefähr 6 Procent Sauerstoff mehr, als ein gleiches Gewicht Kupferoxyd, und 3) es gibt Sauerstoffgas ab, wodurch keine unverbrannten Ueberreste von Kohle übrig bleiben können. Dieser letztere Umstand verdient grosse Rücksicht für kohlenstoffhaltigere Körper, z. B. für die Verbrennung von Steinkohlen, bei deren Analyse es von Richardson angewandt worden ist. — Inzwischen hat es doch Uebelstände, unter denen ich auf zwei aufmerksam machen will: 1) es schmilzt; ist hierzu die Hitze hinreichend stark, so wird das Rohr verstopft, ausgeblasen, oder doch der geschmolzene Theil vorgeworfen und der Versuch in Unordnung gebracht. Dies kann gewiss dadurch verhindert werden, dass es nicht in so grossem Ueberschuss genommen wird, dass der zersetzte Theil nicht das Geschmolzene absorbirt, und am besten durch Anwendung einer geringeren Hitze, als zum Schmelzen nöthig ist. 2) Es gibt Sauerstoffgas. Die

*) Annal. der Pharmacie, XXIII, 60.

Digitized by Google

Erfahrung hat mir gezeigt, dass, wenn man Liebig's sinnreich ausgedachten Apparat zur Aufsammelung der Kohlensäure anwendet, und die Kohlensäure von einem nicht absorbirbaren Gase begleitet wird, welches durch die Kalilauge in Blasen weggeht, dieses immer eine Spur von nicht absorbirtem Kohlensäuregas mit durchreisst, und man einen Verlust an Kohlenstoff bekommt. Dies findet nicht in demselben Grade mit Kupferoxyd statt, welches während des grössten Theils der Operation nichts anderes, als Kohlensäuregas gibt, das von der Kalilauge mit derselben Schnelligkeit absorbirt wird, in welcher es sich bildet und einströmt. Die Richtigkeit dieser Beobachtung zeigt sich nicht nur bei der Analyse von stickstoffhaltigen Körpern, wo man vor der Messung des Stickgases eine kleine Portion von zurückgehaltenem Kohlensäuregas von Kalihydrat aufsaugen lassen muss, sondern sie ist durch einen von Richardson angestellten Versuch bestätigt worden, indem er nämlich Zucker mit dem zweifach-chromsauren Bleioxyd verbrannte, wobei er aus 100 Theilen Zucker nur 42,02 Kohlenstoff, anstatt 42,403, erhielt. Bei Verbrennungen mit chlorsaurem Kali und Kochsalz, wo die Sauerstoffgasentwickelung noch reichlicher ist, wird der Verlust noch viel grösser.

Liebig hat eine Anleitung zur Analyse organischer Körper herausgegeben *). Diese Arbeit

*) Anleitung zur Analyse organischer Körper von Justus Liebig. Braunschweig 1837. Besonders publicirter Artikel aus dem von ihm und Poggendorff gemeinschaftlich herausgegebenen *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie.*

Digitized by Google

enthält so anwendbare detaillirte und klare Angaben über Liebig's Verfahren bei der Anstellung dieser Analysen, dass ich sie der Aufmerksamkeit jüngerer Chemiker, welche sich in diesem interessanten Theil der Wissenschaft zu versuchen beabsichtigen, sehr empfehlen kann.

Einige Bemerkungen über diese Arbeit finde ich jedoch zu machen mich veranlasst. Liebig hat darin eigentlich die organische Analyse so beschrieben, wie sie von ihm ausgeführt wird, aber auch den Methoden Anderer einige Aufmerksamkeit geschenkt. Zu diesen gehören auch die von mir in Anwendung gebrachten, von denen Liebig weiter nichts, als die Verbrennung in dem Rohr, beibehalten und alles Uebrige, als entweder zu unsicheren Resultaten führend oder auch unnöthige Umwege, womit nichts gewonnen werde, herbeiführend, verworfen hat. — Unter so bewandten Umständen liegt es mir ob, entweder einen begangenen Fehler, im Fall er stattfindet, anzuerkennen, oder zu zeigen, dass er nicht begangen ist.

Der Hauptpunct unserer verschiedenen Ansichten über die Methode der Analyse organischer Körper betrifft eigentlich die Art, das Verbrennungsrohr mit dem Wasserbehälter zu verbinden. Liebig wendet dazu einen Kork an, in welchen ein von dem Wasserbehälter ausgehendes Rohr durch ein passendes Loch eingeführt wird. Der Kork wird in einem Sandbade bei + 120° getrocknet und bleibt darin bis zu dem Augenblick, in welchem er gebraucht werden soll. Dieser Kork ist nun während der ganzen Verbrennungs-Operation mit seinem, innerhalb des Verbrennungsrohrs befindlichen Ende einem Gasstrom von einer ge-

wissen höheren Temperatur ausgesetzt, der bei dieser mit Wassergas gesättigt ist, woraus der Kork in seine Poren so viel von dem, während dem Trocknen verlorenen Wasser wieder aufnimmt, als im Verlauf von ungefähr einer Stunde aufgenommen werden kann, und dieses Wasser, welches seiner ganzen Menge nach nicht mehr mit Sicherheit abgeschieden werden kann, verursacht einen Verlust von veränderlicher Grösse. — Ich habe seit meinen ersten Arbeiten dieser Art als Grundregel behauptet, dass bei diesen Analysen niemals Lutirungen und Körke angewandt werden dürfen, und es ist meine auf Erfahrung gegründete Ueberzeugung, dass dieses Princip richtig ist, was am besten dadurch bewiesen wird, dass Liebig selbst zugibt, dass bei diesen Analysen der Wasserstoffgehalt nicht mit derselben Praecision bestimmt werden könne, wie der Kohlenstoffgehalt. Ich habe umgekehrt die Ueberzeugung, dass er von allen am leichtesten so richtig wie möglich zu bestimmen ist, d. h. ohne einen anderen Fehler, als den Verlust der Portion Wassergas, die möglicherweise das Kohlensäuregas beim Austreten aus dem Chlorcalciumrohr mit fortreisst, und dieser Verlust, wiewohl wirklich, ist unbestimmbar, und findet bei allen Methoden statt, wo das Wasser in grobem Pulver von geschmolzenem Chlorcalcium aufgefangen wird.

Meine Methode, das Verbrennungsrohr mit dem Wasserbehälter zu verbinden, besteht darin, dass ich, nachdem das Rohr gefüllt und getrocknet ist (wozu ich die Oeffnung mit einem Kork verschliesse, der mit einem zur Luftpumpe geleiteten Rohr versehen ist), dasselbe vor dem

Digitized by Google

Kupferoxyd zu einem feineren Rohr ausziehe und dies am Ende des nicht ausgezogenen biege. Bisweilen trockne ich erst nach dem Ausziehen, was gleichgültig ist, indem es in beiden Fällen gleich gut vor sich geht. Hiergegen wendet Liebig ein, dass dieses Ausziehen so schwierig sei, dass dadurch die Operation zu einem Kunststück werde. Dies verhält sich nicht so. Es ist nicht schwieriger, das Rohr nach der Füllung auszuziehen, wie vor derselben, was doch auch nach Liebig's Methode geschehen muss. Ich kann mich nicht erinnern, dass es mir jemals misglückt sei. Ohne im Ausziehen und Biegen von Glasröhren Uebung zu haben, kann man kein operativer Chemiker sein.

Das offene Ende dieses ausgezogenen Rohrs wird ein Stück weit in den Hals des Wasserbehälters geschoben und mit diesem auf die gewöhnliche Weise mittelst einer Caoutchoucröhre, die vor und nach dem Versuche mit dem Wasserbehälter gewogen wird, luftdicht verbunden. Gegen diese Verbindungsart macht Liebig den capitalen Einwurf, dass das Caoutchouc einer der hygroscopischten Körper sei, die es gebe, und dass ein auch sehr kleines Caoutchoucrohr, bei $+100^{0}$ getrocknet, in wenigen Augenblicken $1\frac{1}{2}$ bis 2 Centigrammen an Gewicht zunehme. Wäre dies Verhalten richtig, so hätte Liebig ohne Zweifel Recht, dass diese Verbindungsweise kein richtiges Resultat geben könnte. Als ich vor beinahe 26 Jahren Wege suchte, um zu einer anwendbaren Methode für diese Analysen zu gelangen, versuchte ich natürlicherweise viel, was sich nicht anwendbar zeigte, und als ich endlich bei dieser Methode stehen blieb und sie ausschliesslich bei

Digitized by Google

allen von mir ausgeführten Analysen in Anwendung brachte, so konnte man wohl vermuthen, dass ich nicht ein Mittel beibehalten habe, das mit einem so groben Fehler behaftet ist. Welche Art Caoutchouc Liebig gefunden hat, die so hygroscopisch ist, dass er sie selbst zu Hygroscopen anzuwenden empfiehlt, ist mir ganz unbekannt. Meine Röhren werden nach der von mir in meinem Lehrbuche gegebenen Vorschrift aus etwas dünnen Caoutchoucflaschen, die durch Auskochen mit Wasser gereinigt werden, gemacht, und die Röhren sind nicht hygroscopischer, als Glas, werden durch Reiben elektrisch und nehmen nach dem Trocknen bei $+80^{0}$ nach mehreren Tagen nicht ein Tausendtel an Gewicht zu. — Aufgelöst gewesenes Caoutchouc ist nicht in demselben Grade frei von hygroscopischen Eigenschaften, wie jenes; aber unter den Arten davon, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, hat sich keine gefunden, die sich dem von Liebig angegebenen Resultat genähert hätte.

Im Uebrigen unterscheidet sich mein Wasserbehälter von dem von Liebig darin, dass Liebig die ganze Wassermenge von Chlorcalcium aufnehmen lässt, während ich dagegen das meiste davon für sich auffange, so dass ich dessen Reinheit prüfen kann, was ich als eine Controle der vollständigen Verbrennung betrachte, die nicht versäumt werden muss und keine Mühe kostet.

In Betreff noch mehrerer anderer Bemerkungen: wie z. B. über die Ausziehung des in dem Verbrennungsrohr zurückbleibenden Kohlensäuregases bei Anwendung der Liebig'schen Methode, die Liebig als unnöthig verwirft, verweise ich auf die letzte

Digitized by Google

deutsche Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, wo in dessen 7ten Band sich ein die organische Analyse betreffender Nachtrag zum 6ten Bande findet.

Auf Veranlassung der Verschiedenheit zwischen meinen und Liebig's Ansichten, habe ich kürzlich einige vergleichende Versuche angestellt über die Methode von Liebig und das von mir von Anfang an angewandte Verfahren, die gasförmigen Producte über Quecksilber aufzusammeln, das ich selbst mit dem weit leichter anwendbaren Liebig'schen Kaliapparat vertauscht hatte; ich habe dabei die Ueberzeugung gewonnen, dass, wenn es sich um die grösste mögliche Präcision handelt, das Auffangen des Kohlensäuregases über Quecksilber und die Absorption desselben durch gewogenes, festes und bis zu einem gewissen Grade wasserhaltiges Kali, das genaueste Resultat liefert, was jedoch die Anwendung des Liebig'schen Kaliapparats für eine Menge von Fällen nicht überflüssig macht.

Persoz*) hat ein neues Princip für die Analyse organischer Körper vorgeschlagen. Er verbrennt dieselben mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, welches die Eigenschaft besitzt, sie bei einer so niedrigen Temperatur zu oxydiren, dass nicht einmal das Quecksilberoxyd, sondern nur die Schwefelsäure reducirt werden soll. Wird ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper auf Kosten von schwefelsaurem Quecksilberoxyd verbrannt, und die durch Chlorcalcium geleiteten Gase über Quecksilber aufgesammelt, so finden folgende Fälle statt:

Neues Princip für organische Analysen.

*) L'Institut, № 213, p. 182.

1. Enthält der Körper Wasserstoff und Sauerstoff in demselben relativen Verhältniss, wie im Wasser, so wird Wasser und Kohlensäuregas gebildet. Das Wasser bekommt seinen Sauerstoff aus dem verbrannten Körper, der Kohlenstoff bekommt ihn aus der Schwefelsäure, und das Product wird 2 Vol. schwefligsaures Gas auf 1 Volum Kohlensäuregas. Wird das Volum des Kohlensäuregases bestimmt und mit dem des schwefligsauren Gases verglichen, so ergibt sich das Uebrige von selbst.

2. Enthält der Körper mehr Sauerstoff, als zur Oxydation des Wasserstoffs erforderlich ist, so wird der Ueberschuss zur Bildung von Kohlensäure verwandt. Der Rest des Kohlenstoffs gibt schwefligsaures Gas und Kohlensäuregas. Wird das Volum von beiden verglichen, so ergibt das Volum des schwefligsauren Gases, wie viel sich auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt hat.

3. Reicht der Sauerstoff des Körpers nicht hin, um allen Wasserstoff zu oxydiren, so oxydirt sich der Ueberschuss von Wasserstoff auf Kosten der Schwefelsäure und bringt auch schwefligsaures Gas hervor, und diese schweflige Säure hat mit dem Wasserstoff in Gasform ein gleich grosses Volum. Wird das Volum des Kohlensäuregases mit dem des schwefligsauren Gases verglichen und von dem letzteren das doppelte Volum des Kohlensäuregases abgezogen, so bleibt das übrig, was von dem Wasserstoff hervorgebracht worden ist.

4. Enthält der Körper zugleich Stickstoff, so bleibt dieser in Gasform übrig, nachdem die beiden anderen absorbirt worden sind.

Digitized by Google

Auf diese Weise kann das Resultat der Analyse direct in relativen Volumen ermittelt werden. Persoz hält diesen Umstand für vortheilhaft, er gibt an, dass das Resultat der Versuche seine Erwartungen übertroffen habe, und scheint zu glauben, dass es nichts zu wünschen übrig lasse.

Die Idee dieser analytischen Methode ist immer äusserst interessant, wenn sie auch in dem Resultate nicht die Sicherheit gewähren sollte, welche Persoz erwartet.

Ohne sie versucht zu haben, kann man die Schwierigkeiten in den Einzelheiten nicht beurtheilen. Ich möchte in Betreff derselben folgende Fragen aufwerfen: Kann es nicht geschehen, dass das schwefelsaure Quecksilberoxyd an mehreren Puncten zu schwefelsaurem Quecksilberoxydul reducirt wird, und also von dem Salze, neben schwefliger Säure, 2 Atome Sauerstoff, anstatt 1 Atom, weggehen? In diesem Fall würde die Methode vollkommen unanwendbar sein. Mit welcher Sicherheit scheidet man schweflige Säure scharf von Kohlensäuregas? dass dies vortrefflich geht, wenn es sich um $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ Volum von dem einen gegen das andere handelt, ist völlig bekannt. Aber wie sicher würde es z. B. bei der Analyse des Benzins gehen, wo 12 Volumen schweflige Säure von der Oxydation des Kohlenstoffs, und 20 von der des Wasserstoffs entstehen; kann man mit derselben Sicherheit, wie bei der gewöhnlichen Methode, bestimmen, ob das von der Oxydation des Kohlenstoffs gebildete 11, 12 oder 13 Volumen beträgt, jedes davon $\frac{1}{32}$ von dem Gasgemisch ausmacht? Bleibt kein schwefligsaures Gas in der Chlorcalciumlösung, die von

Digitized by Google

dem hervorgebrachten Wasser gebildet wird, zurück? u. s. w.

Lampe zu Verbrennungen bei organischen Analysen.

Hess *) hat eine Spirituslampe zur successiven Erhitzung des Verbrennungsrohrs bei organischen Analysen beschrieben, wobei diese Operation, statt auf dem Feuerheerd im Laboratorio, auf einem Tisch in jedem beliebigen Zimmer vorgenommen werden kann, und die Bequemlichkeit mit sich führt, dass sie keinen bestimmten Platz bedarf. Da die Einrichtung ohne Zeichnung nicht deutlich gemacht werden kann, so muss ich auf die Beschreibung hinweisen.

Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die Anwendung von Lampen zu solchen Operationen zu versuchen, zweifle aber sehr, dass die Bequemlichkeit ihrer Anwendung die Kosten des Alkohols als Brennmaterials, so wie die Schwierigkeit, die in manchen Fällen zur vollständigen Verbrennung erforderliche Hitze hervorzubringen, aufwiegen werde.

Neue Ansicht über die Zusammensetzung verschiedener vegetabilischer Säuren.

Dumas und Liebig **) haben, als erstes Product ihrer vereinten Bemühungen um die Erforschung der Gesetze für die organische Zusammensetzung, eine neue Ansicht über die Zusammensetzung verschiedener vegetabilischer Säuren mitgetheilt. Sie gehen dabei von einem von mir angestellten Versuch über verschiedene merkwürdige Verhältnisse der citronensauren Salze aus, namentlich von dem, dass ein wasserfreies citronensaures Salz, z. B. das Baryterdesalz, bei $+190^{0}$ $1/3$ Atom Wasser verliert, und dieses Wasser sich

*) Poggend. Ann. XLI, 198.

**) Poggend. Ann. XLII, 445

von den Bestandtheilen der Säure ausscheidet, aber wieder aufgenommen wird, wenn das Salz von Wasser berührt wird (Jahresb. 1834, S. 223). Ich habe dieses Factum weder erklären, noch irgend eine von den, von Anderen darüber gegebenen Erklärungen gutheissen können.

Dumas und Liebig haben gefunden, dass dieser Fall mit den Salzen verschiedener anderer Pflanzensäuren analog ist, z. B. mit weinsauren, meconsauren, cyanursauren Salzen. Das weinsaure Antimonoxydkali z. B., dessen Atom aus $\dot{K} + \ddot{S}b + C^8H^8O^{10}$ besteht, gibt, wenn es bis zu $+190^0$ erhitzt wird, 2 Atome Wasser aus und lässt $\dot{K} + \ddot{S}b + C^8H^4O^8$ zurück. Im vorigen Jahresberichte, S. 316, haben wir gesehen, dass Liebig ein ähnliches Verhalten mit dem honigsteinsauren Silberoxyd gefunden hat, was sie aber nicht anführen.

Ihre Theorie über diese Verhältnisse ist folgende: Unter den Pflanzensäuren sind theils solche, deren Atom mehrere Atome Basis zur Neutralisation bedarf, theils solche, die aus zusammengesetzten Salzbildern und Wasserstoff bestehen. Diese zusammengesetzten Salzbilder enthalten sehr viele Atome Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung (man könnte sagen, dass sie Superoxyde von zusammengesetzten Radicalen seien), und verbinden sich nicht mit einem Aequivalent oder Doppelatom Wasserstoff, sondern mit mehreren, und reduciren daher eine entsprechende Anzahl Atome von Sauerstoffbasen, halten aber das so gebildete Wasser mit einer Verwandtschaft zurück, die weit die übersteigt, mit welcher das Wasser gewöhnlich salzartige Verbindungen wasserfrei zurücklässt.

Digitized by Google

Diese Theorie, auf die Citronensäure und Weinsäure angewandt, gibt folgende Resultate:

Was wir bisher für 3 Atome wasserfreie Citronensäure gehalten haben, ist nur 1 Atom, welches aus $C^{12}H^{10}O^{11}$ besteht, wozu dann 4 Atome Wasser in den Krystallen von $\dot{H} + C^4H^4O^4$ kommen. Ein Atom wasserfreie citronensaure Baryterde besteht aus $3\dot{B}a + C^{12}H^{10}O^{11}$.

Die Weinsäure ist eine Wasserstoffsäure, die aus 1 Atom eines Salzbilders besteht, dessen Formel $C^8H^4O^{12}$ ist, verbunden mit 8 Atomen, d. h. 4 Doppelatomen, Wasserstoff. Neutrales weinsaures Kali besteht aus 2 Atomen Kalium, 2 Doppelatomen Wasserstoff und 1 Atom des Salzbilders, und saures weinsaures Kali besteht aus 1 Atom Kalium, 6 Doppelatomen Wasserstoff und 1 Atom des Salzbilders. Das weinsaure Antimonkali aus 1 Atom Kalium, 2 At. Antimon und 1 At. des Salzbilders. Sie fügen hinzu: die verwickelten Formeln $\dot{H}\bar{T}$, $\dot{K}\bar{T}$, $\dot{K}\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$, $\dot{K}\bar{T} + \ddot{S}b\bar{T}$, werden ganz einfach, wenn man sie so schreibt:

Wasserstoffsäure	$= C^8H^4O^{12} + 8H.$
Neutrales Kalisalz	$C^8H^4O^{12} + {K^2 \atop H^4}$
Saures Kalisalz	$C^8H^4O^{12} + {K \atop H^6}$
Brechweinstein	$C^8H^4O^{12} + {K \atop Sb^2}$

Man sieht daraus, dass man sich verschiedene Begriffe über verwickelte und einfache Ansichten machen kann.

Im Verlauf unserer Forschungen zeigen sich bisweilen Erscheinungen, die von den gewöhnlichen Verhältnissen so verschieden sind, dass wir

sie nicht erwarteten und nicht erklären können. Die Wissenschaft geht ihren Gang vorwärts, es zeigen sich mehrere analoge Thatsachen, und eine derselben liefert den Schlüssel zu dem Räthsel. Versucht man dies zu lösen, bevor der Schlüssel gefunden ist, so bekommt man nicht befriedigende Theorien und, wenn sich der richtige findet, so wird er gewöhnlich als solcher von Allen erkannt; es liegt dann klar vor Aller Augen, dass er der richtige ist. Ich habe wiederholt die Meinung geäussert, es liege mehr wahrer wissenschaftlicher Geist darin, bestimmt einzusehen, dass eine Thatsache nicht genügend erklärt werden kann, als darin, mit dem Ausdruck von Ueberzeugung eine Erklärung zu geben, die sich auf etwas gründet, was vielleicht wahrscheinlich sein kann; es ist eine alte Regel, dass man sich in Acht nehmen müsse, ein lex in casu zu machen. Der unübertroffene Newton, der erste Mann der wahren Naturforschung, pflegte, nachdem er eine Naturerscheinung von allen Seiten gründlich untersucht hatte, die hypothetischen Erklärungen, zu welchen sie Veranlassung geben konnte, in Form von Fragen darzustellen. Auf diese anspruchslose Weise wird Keiner durch falsche Hypothesen irre geführt, die von Männern mit wissenschaftlichem Ansehen ausgehen. Diese Fragen überlässt man zur Beantwortung mit *nein* oder *ja* der erweiterten Erfahrung der Zukunft. Keiner schwört dann auf das Wort des Meisters. Anders verhält es sich, wenn Hypothesen als Theorien gegeben werden. Der, welcher sie nicht prüfen kann, oder sich durch die Autorität des Urhebers von der Prüfung abhalten lässt, wird verwirrt, und die Hy-

pothesen werden, statt wie man zu sagen pflegt, Brücken zur Wahrheit zu sein, offene Strassen zur Verwirrung.

Die hier angeführte Theorie gehört meiner Meinung nach zu denen, welchen man sogleich ansieht, dass sie nicht die richtige ist, auch in dem Fall, wo man sich über die Natur der Erscheinung keinen bestimmten Begriff machen kann.

Das Verhalten der citronensauren und weinsauren Salze gehört offenbar zu einer neuen, bisher nicht bemerkten Ordnung von Erscheinungen, aber es gehört zu absolut derselben Ordnung, und doch erklärt sie die neue Theorie verschieden. Sie nimmt an, dass die eine eine Sauerstoffsäure sei, von der 1 Atom von nicht weniger als von 3 Atomen Basis gesättigt werden kann, und die andere eine Wasserstoffsäure, von der 1 Atom mit nicht weniger als mit 2 Atomen Metall ein neutrales Salz geben kann, und ohne dass 2 Aequivalente Wasserstoff in den Kauf übrigbleiben; und dies wird klar genannt im Vergleich mit der älteren Ansicht, die als verwickelt bezeichnet wird. Schon die Idee von einer Säure, deren Atom zur Sättigung 3 Atome Sauerstoffbasis bedarf, zeigt, dass man zu Gunsten der Theorie über einen der Grundsätze für alle unsere Bestimmungen von Atomgewichten weggleitet und von der, in dem vorangegangenen Programm ausgesprochenen, wahren und richtigen Idee abweicht, dass für unsere Schlüsse die wohlbekannten Gesetze zu Grunde zu legen seien, welche für die unorganischen Verbindungen gelten, und welche wir auch für alle Theile der Chemie geltend erkennen. Eine Abweichung davon ist sogleich ein

Digitized by Google

Abirren vom rechten Wege. Wir müssen unsere mit Recht so hoch geachteten Mitarbeiter, die das schwierige Amt übernehmen zu wollen scheinen, für uns die Gesetze für die organische Zusammensetzung aufzustellen, erinnern, dass wir nicht blindlings und ungeprüft alles das aufnehmen, was sie uns vorlegen werden, und dass wir keine Gesetzgebung anerkennen, wo neue Gesetze die alten aufheben, und keine Ausnahmen von Gesetzen; denn alles dieses beweist in dem einen oder dem anderen Irrthümer.

Die Seite, von welcher die Erklärung dieser Erscheinung aufzusuchen sein dürfte, scheint mir ganz wo anders zu liegen, und vielleicht weniger entfernt, als man vermuthet. Eine Betrachtung über das Verhalten der Milchsäure kann uns vielleicht hinführen.

Zusammensetzung der Milchsäure.

In der vortrefflichen Arbeit über diese Säure von Pelouze und Gay-Lussac (Jahresb. 1835, S. 219), durch welche wir diese Säure eigentlich erst kennen gelernt haben, fanden diese Chemiker folgende Thatsachen, deren Richtigkeit zu bezweifeln man nicht Ursache hat.

1. Die Milchsäure, im höchsten Grad von Wasser befreit, wie er ohne Veränderung derselben zu erreichen war, bestand aus $C^6H^{12}O^6$.

2. Die Milchsäure mit Basen verbunden in Salzen, welche, z. B. bei $+ 245^0$, kein Wasser mehr verlieren, besteht aus $C^6H^{10}O^5$.

3. Die Milchsäure, der trocknen Destillation unterworfen, gibt 2 Atome Wasser und ein krystallisirtes Sublimat, welches aus $C^6H^8O^4$ besteht.

Daraus schlossen sie, die letztere sei ihre wahre Zusammensetzung, die Milchsäure bestehe also

aus $C^6H^8O^4$, und die milchsauren Salze hielten beim Erhitzen 1 Atom Wasser zurück, das sie ohne Zersetzung nicht abgäben.

Diese Art zu folgern kann unmöglich richtig sein. Das Wasser, welches bei $+ 245^0$ nicht weggeht, kann nicht als Krystallwasser des Salzes betrachtet werden, zumal wenn es mit derselben Kraft von allen Basen zurückgehalten wird. — Daraus folgt dann unbestreitbar, dass die richtige Zusammensetzung der Milchsäure $C^6H^{10}O^5 = 2C^3H^5 + 5O$, und die völlig ausgetrocknete flüssige Säure ${}_{10}^{6}\ddot{\ddot{L}} + \dot{H}$ ist; denn es ist ein ganz ungewöhnliches Verhältniss, dass eine Säure 2 Atome Wasser enthält, ohne sich von dem einen scheiden zu lassen, ausser in den Fällen, wo sie auch 2 Atome Basis aufnimmt, was hier nicht der Fall ist.

Daraus folgt aber, dass die sublimirte Säure etwas Anderes als Milchsäure ist, sie ist ihren Eigenschaften nach durchaus keine Säure, denn sie ist nicht sauer, verbindet sich nicht mit Basen, und aus ihrer Auflösung in Alkohol wird sie unverändert krystallisirt erhalten. Betrachtet man sie für sich nach der Zusammensetzung, was in der organischen Chemie jedoch nicht immer zu richtigen Ansichten führt, so verhält sie sich zur Schleimsäure und der damit isomerischen Zuckersäure (Künstlichen Apfelsäure, s. weiter unten), wie das Mangansuperoxyd zu der Uebermangansäure, denn $\ddot{Mn} : \dddot{\ddot{Mn}} = C^3H^4 + 2O : 2C^3H^4 + 7O$. Aber wenn man sie mit Wasser kocht, so wird sie sauer, sie wird allmälig in wasserhaltige Milchsäure verwandelt, und aus demselben Grunde gibt sie beim Kochen mit Alkali milchsaures Alkali. Beweist dies nicht

offenbar, dass das Kochen mit Wasser sie in Milchsäure verwandelt und ihr 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zufügt, ohne welche sie nicht Milchsäure ist, und welche sie durch ihre Verbindung mit Basen nicht mehr verliert? Ist nicht durch diese Ansicht die Geschichte der Milchsäure auf einfache, klare und gewöhnliche Verhältnisse zurückgeführt? Und hierbei hat nichts Anderes stattgefunden, als was geschieht, wenn ein wasserfreies Ammoniaksalz in ein Ammoniumoxydsalz verwandelt wird, wenn Elaylschwefelsäure (siehe weiter unten) in Isäthionsäure übergeht, wenn Aethyloxyd unter der katalytischen Einwirkung der Alkalihydrate Alkohol bildet, wenn wasserhaltige Cyansäure zu wasserfreier Cyanursäure wird, wenn Stärke, Rohrzucker, Gummi, u. s. w. durch den Einfluss von Säuren in Traubenzucker übergehen, u. s. w. Aber früher sind wir auf diese Fixirungen der Bestandtheile des Wassers nur in solchen Fällen aufmerksam gewesen, wo es als abscheidbares Wasser aufgenommen wurde, wiewohl diese Fixirungen in so vielen bekannten Processen unwidersprechlich stattfinden, und bestimmt bei unzähligen Gelegenheiten in der lebenden Chemie innerhalb der Pflanzen und Thiere vorgehen. Ist aber diese Fixirung der Bestandtheile des Wassers annehmbar und gegeben, so ist auch die oben angeführte Ansicht über die Zusammensetzung der Milchsäure eben so richtig.

Werfen wir nun einen Blick auf das bei den citronensauren und anderen Salzen entdeckte Verhalten zurück, wobei in einer höheren Temperatur Wasser weggeht, welches nothwendig von den Bestandtheilen der Säure genommen ist, und wel-

ches bei ihrer Behandlung mit Wasser sich wieder damit vereinigt zu derselben Säure, die bei der höheren Temperatur zu einer anderen Zusammensetzung verändert wurde: so geschieht dabei durchaus nichts anderes, als was hier bei der Verwandlung der Brenzmilchsäure in wasserhaltige Milchsäure stattfand. Die erhitzte Verbindung von weinsaurem Antimonkali ist etwas anderes, als weinsaures Antimonkali. Sie enthält eine Säure $= C^4H^2O^4$, die durch ein hinzukommendes Atom Wasser wieder in Weinsäure verwandelt wird. — Entsteht bei der Veränderung der citronensauren Salze z. B. $2\dot{Na}\frac{4}{4}\ddot{C} + \dot{Na}\frac{4}{2}\ddot{C}$, worin das letzte Glied durch das Hinzukommen von 1 Atom Wasser wieder in $\dot{Na}\frac{4}{4}\ddot{C}$ verwandelt wird, so ist das Verhalten ganz einfach nach gewöhnlichen Gesetzen erklärt und bedarf keiner Annahme, die gegen gewöhnliche Verbindungsgesetze streitet. Ich bin weit entfernt behaupten zu wollen, dass dies die richtige Erklärung sei, aber offenbar ist es, dass sie es sein kann. Es ist nur nöthig, $\dot{Na}\frac{4}{2}\ddot{C}$ für sich hervorzubringen und dieses wieder mit Wasser in citronensaures Natron zurückzuführen, um diese Ansicht ausser Zweifel zu setzen. Die darin hervorgebrachte Säure wird wirklich erhalten, wenn man Citronensäure bei einer bis zur anfangenden Zersetzung erhöhten Temperatur lange geschmolzen erhält; sie ist die der Aconitsäure so ähnliche Säure, die sich in Körnern aus der herben, extractähnlichen Masse, worin die Citronensäure durch fortgesetztes Schmelzen verwandelt wird, absetzt. Diese neue Säure ist zu wenig untersucht, als dass ich sagen könnte,

ob sie sich unter gewissen Umständen wieder in Citronensäure verwandeln lasse. — Im Uebrigen kann hinzugefügt werden, dass die Zusammensetzung des citronensauren Aethyloxyds, die mit unseren gewöhnlichen Ansichten in so gutem Einklang steht, nicht nach der neuen erklärt werden kann, ohne darin auf 3 Atome Aethyloxyd 1 Atom Wasser anzunehmen. Wir wissen jedoch, dass Wasser nicht in die Zusammensetzung der Aetherarten eingeht.

Pflanzensäuren. Essigsaures Bleioxyd.

Payen *) hat über das essigsaure Bleioxyd eine sehr interessante Arbeit ausgeführt. Das neutrale Salz kann in wasserfreier Gestalt krystallisirt erhalten werden, wenn man wasserfreies essigsaures Bleioxyd in Alkohol von 0,833, oder wasserhaltiges in wasserfreiem Alkohol auflöst, und die in der Wärme gesättigte Lösung erkalten lässt, wobei das wasserfreie Salz in sechsseitigen Tafeln anschiesst. Wird einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd so viel kaustisches Ammoniak zugesetzt, um $\frac{2}{3}$ der Säure darin zu sättigen, so bildet sich das längst bekannte basische Salz $= \dot{P}b^3\bar{A}$. Dieses Salz kann krystallisirt erhalten werden, theils aus einer in der Wärme übersättigten Auflösung, theils aus einer Lösung in Wasser, wenn man diese erwärmt und mit warmem Alkohol oder Holzspiritus vermischt; dann setzt es sich beim Erkalten in prismatischen Nadeln ab, die jedoch bisweilen von so kleinen Dimensionen sind, dass sie nur unter dem Microscop erkennbar sind. In diesem Zustande enthält das Salz

*) Journ. de Chim. Med. II, S., III, 617. L'Institut, № 221, Suppl. p. 392.

1 Atom Krystallwasser. 100 Theile Wasser lösen davon 18 Theile auf. Auch löst es sich in verdünntem Spiritus, mehr in Holzspiritus als in Alkohol; aber in einem etwas concentrirteren ist es unlöslich.

Payen hat bei diesen Versuchen noch ein drittes Salz aus Essigsäure und Bleioxyd entdeckt, welches vorher der Beobachtung entgangen war, und welches zwischen den beiden eben erwähnten steht. Es wird erhalten, wenn man 1 Atomgewicht Bleioxyd in 2 Atomgewichten des neutralen Salzes auflöst, oder wenn man 1 Atomgewicht des vorhin erwähnten basischen Salzes mit 3 Atomgewichten des neutralen Salzes vermischt und im Wasser auflöst. Dieses Salz macht eigentlich unseren Bleiessig aus. Aus einer concentrirten, an einen kalten Ort gestellten Lösung schiesst dieses Salz bei mehrtägiger Ruhe in sechsseitigen Schuppen oder Tafeln an, die Warzen bilden. In diesem Zustande besteht es aus $\dot{P}b^3\bar{A}^2 + 2\dot{H}$. Die Mutterlauge davon ist syrupdick. 100 Theile Wasser lösen 181 Theile davon auf. Es ist also 4 Mal löslicher als das neutrale, und 10 Mal löslicher als das basischere Salz. Es lässt sich schmelzen, bevor es anfängt zersetzt zu werden. Auch in Alkohol ist es leichter löslich, als das andere basische Salz. In dieser Lösung aber wird es durch Wasser zersetzt, so wie auch in seiner Lösung in Wasser durch Alkohol, auf die Weise, dass $\dot{P}b^3\bar{A}$ niederfällt, und neutrales essigsaures Bleioxyd in der Lösung zurückbleibt. Dieser Umstand ist die Ursache, dass es so lange unbekannt blieb.

Vergleicht man die Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd mit denen mit Bleioxyd, so

Digitized by Google

finden wir hier jetzt 3 Salze, wovon jedes einem der Kupferoxydsalze entspricht. Es unterliegt keinem Zweifel, dass nicht auch das vierte existire, und dass, wenn 1 Atomgewicht Bleioxyd in 1 Atom neutralem essigsauren Bleioxyd aufgelöst wird, man dieses Salz $= \dot{P}b^2\bar{A}$, dem $\dot{C}u^2\bar{A}$ entsprechend, erhalten werde.

Emmet*) hat folgende Methode zur künstlichen Bereitung der Ameisensäure angegeben: Man vermischt gleiche Volumen von Wasser, concentrirter Schwefelsäure und ganzen Roggenkörnern, und erhitzt in einer Retorte bis zum Kochen; so bald die Masse richtig schwarz geworden, setzt man noch 1 Volum Wasser hinzu, und destillirt dann ein gleiches Volum ab, welches starke Ameisensäure ist. Durch neuen Zusatz von Wasser und neue Destillation bekommt man eine schwächere Säure, die gewöhnlich ein wenig schweflige Säure enthält, die durch Bleisuperoxyd weggenommen werden kann. Diese Operation hat den Vortheil, dass der gewöhnlich zugesetzte Braunstein die gebildete Säure nicht wieder zerstört, und kein Aufblähen entsteht, weil die Roggenkörner so anschwellen, dass die Masse aufhört flüssig zu sein. Emmet hat von Anfang an diese Methode auf die theoretische Speculation gegründet, dass die Schwefelsäure alle organischen Stoffe in Wasser, Ameisensäure und Kohle verwandeln werde, gleichwie sie den Alkohol in Wasser und Aether, und den Aether in Wasser und ölbildendes Gas verwandelt. Man sieht dabei nicht ein, warum die Säure mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt Ameisensäure.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 120.

wird, was nach der Theorie diese ihre Wirkung ganz und gar aufheben müsste; aber manche falsche Hypothese hat anwendbare Resultate veranlasst.

Artus *) hat angegeben, dass, wenn 4 Atomgewichte Weinsäure mit 3 Atomgewichten feiner Eisenspäne vermischt und in einem Destillationsapparat erhitzt werden, Ameisensäure mit dem Wasserstoffgase übergehe und aufgefangen werden könne, wenn man zu diesem Zweck das Gas durch Wasser leite. Was im Uebrigen aus der Weinsäure wird, hat er nicht untersucht.

Weinsäure. Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 246, einige Resultate an, zu welchen Frémy bei der Behandlung der Weinsäure mit concentrirter Schwefelsäure gekommen war, und fügte die Hoffnung hinzu, in diesem Jahresberichte darauf wieder zurückkommen zu können. Inzwischen besteht alles, was bis jetzt über diese Versuche noch weiter bekannt geworden ist, nur im Folgenden *): die Weinsäure erleidet beim Erhitzen genau dieselben Veränderungen, wie durch Schwefelsäure. Wird sie bis zu +190° erhitzt, so verwandelt sie sich in mehrere Modificationen nach einander. Durch die erste wird *Acide tartralique* hervorgebracht, die im wasserfreien Zustande aus $2\dot{H} + C^{12}H^{12}O^{15}$ besteht.

Die zweite Modification ist *Acide tartrélique* genannt worden und besteht aus $\dot{H} + C^{8}H^{8}O^{10}$. Die erste Modification entsteht, wenn ⅓ von dem Wasser weggegangen ist, die zweite, wenn die Hälfte weg ist, und endlich, wenn alles Wasser weggegangen ist, bleibt wasserfreie Weinsäure

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 251.

**) L'Institut, № 219, p. 313.

übrig, die im Wasser unlöslich ist, sich aber beim Behandeln mit Wasser allmälig wieder in A. tartrélique, dann A. tartralique und am Ende in A. tartarique verwandelt.

Die Traubensäure gibt ganz entsprechende, aber nicht dieselben Säuren, die Frémy *Acides paratartralique, paratartrélique*, und *paratartarique anhydre* nennt. Die Isomerie setzt sich also durch alle diese fort.

Die Citronensäure soll nach demselben Chemiker gleich beschaffene polymerische Verbindungen hervorbringen, die durch Subtraction von Wasser, sowohl durch Wärme als vermittelst Schwefelsäure, dargestellt werden können. Diese Untersuchungen sind von so hohem wissenschaftlichen Interesse, dass wir mit Ungeduld der Bekanntmachung der Versuche, worauf sich diese Resultate gründen, entgegensehen.

Metaweinsäure ist mit der Weinsäure nicht isomerisch.

Die sogenannte künstliche Aepfelsäure, von der ich im letzten Jahresberichte, S. 243, anführte, dass sie nach einer Untersuchung von Erdmann eine isomerische Modification der Weinsäure sei, wonach sie dann identisch mit der nun erwähnten Tartralsäure zu sein schien, hat sich bei späteren Untersuchungen als etwas ganz anderes zu erkennen gegeben. Guerin-Vary*) hat zuerst auf verschiedene merkwürdige Abweichungen zwischen den Angaben Erdmann's und den seinen, in seiner vorhergehenden Arbeit erwähnten, wohl constatirten Thatsachen aufmerksam gemacht, und seitdem hat Hess**) auf eine ganz entscheidende Weise dargelegt, dass Erdmann's analytische Versuche,

*) Ann. de Ch. et de Ph. LXV, p. 332.

**) Poggend. Ann. XXXII, 347.

zufolge welcher sie mit der Weinsäure isomerisch sein und in dieselbe übergehen sollte, zu einem ganz unrichtigen Resultat geführt haben. Hess hat gezeigt, dass das Salz, was Erdmann für saures weinsaures Kali genommen hat, und worauf er seine Ansicht, dass diese Säure, welcher Hess mit allem Grunde den Namen *Zuckersäure* gegeben hat, sich in Weinsäure verwandele, keinesweges saures weinsaures Kali sei. Der Beweis ist leicht und entscheidend: saures weinsaures Kali enthält 24,97 Procent Kali, das neue Salz nur 18,66. Um die Säure rein zu erhalten, wozu nach Erdmann so viele Umwege nöthig sind, bringt Hess dieses schwerlösliche saure Salz direct hervor, reinigt dasselbe durch einige Male wiederholte Auflösung in kochendem Wasser und Umkrystallisirung, sättigt es mit Kali, fällt mit essigsaurem Bleioxyd und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Nach den Verbrennungsversuchen, die er mit dem Kali- und Bleisalze anstellte, besteht diese Säure aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,21	6	37,94
Wasserstoff	4,21	8	4,13
Sauerstoff	58,58	7	57,93.

Ihr Atomgewicht ist = 1208,56, und ihre Sättigungscapacität $1/7$ ihres Sauerstoffgehalts, was vollkommen mit der Schleimsäure übereinstimmt, womit sie also isomerisch ist, und womit sie einen analogen Ursprung hat, insofern die letztere aus Milchzucker oder Gummi durch Salpetersäure gebildet wird.

Digitized by Google

Neue Säure aus Traubenzucker.

Peligot*) hat angegeben, dass, während der Rohrzucker die Eigenschaft besitzt, sich unverändert mit Basen zu verbinden (er hat z. B. eine krystallisirende Verbindung mit Baryterde hervorgebracht), der Traubenzucker dadurch zersetzt werde. Bei dieser Zersetzung, die mit Alkali, Baryterde, Kalkerde, auch ohne alle Beihülfe von Wärme geschehen kann, bildet sich eine starke Säure, welche die angewandte Base sättigt. Die beste Art, sie zu erhalten ist, dass man Traubenzucker und krystallisirtes Baryterdehydrat trocken vermischt und bis zu + 100° erhitzt. Die Masse schwillt auf, es entwickelt sich Wärme, und in wenig Augenblicken ist die Veränderung erfolgt. Dann löst man sie in Wasser, fällt die Lösung mit basischem essigsauren Bleioxyd, nimmt aber den gefärbten Niederschlag, welcher durch die ersten zugesetzten Tropfen gebildet wird, für sich, und sammelt darauf den ungefärbten Niederschlag, welcher mit Schwefelwasserstoff die Säure liefert. — Neben dieser Säure wird zugleich ein nicht flüchtiger Körper gebildet, welcher Silber- und Quecksilbersalze in der Kälte augenblicklich reducirt.

Ist diese Säure neu? oder ist sie bereits bekannt? Darüber findet sich kein Wort angegeben. Es sieht aus, als beeile man sich in Frankreich so sehr, das Gefundene als Neuigkeit in der Academie der Wissenschaften vorzubringen, dass man bisweilen nicht dahin gelangt, richtig auszumitteln, was es eigentlich ist. Da ich vermuthete, dass es die eben erwähnte Zuckersäure sein könnte, so vermischte ich Kalkerdehydrat und

*) L'Institut, № 218, p. 237.

Traubenzucker, goss Wasser darauf und liess die Masse 14 Tage lang in einer verschlossenen Flasche stehen. Die Flüssigkeit nahm während dessen einen Stich ins Gelbe an; ich goss dann das Klare ab, schied die überschüssige Kalkerde durch Kohlensäuregas ab, und fällte mit Bleiessig; aber, ungeachtet die Quantitäten sich auf ½ Unze beliefen, so erhielt ich doch einen so geringen Niederschlag, dass es sich der Mühe nicht lohnte, ihn durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Daraus sieht man, dass diese Verwandlung bei gewöhnlicher Lufttemperatur wenigstens nicht in einem bedeutenden Grade vor sich geht.

Atropasäure. Richter hat in der Wurzel von *Atropa Belladonna* eine krystallisirende Säure gefunden, worüber weiter unten beim Atropin ein Mehreres angeführt werden soll.

Acidum smilaspericum. Garden*) fand, als er die Wurzel von *Hemidesmus indicus***) (Orientalische Sassaparill oder Nannary) in einem Destillations-Apparate kochte, um daraus ein Extract zu bereiten, dass sich in dem Apparate ein krystallisirender Körper absetzte. Dieser besass die Eigenschaften einer schwachen Säure, und erhielt daher den Namen *Acidum Smilaspericum*. Sie schiesst in 4seitigen Prismen an; riecht stechend und reitzend; schmeckt pikant, aber widrig; schmilzt bei $+40^{\circ},5$, erhält sich einige Grade darunter flüssig, erstarrt aber in dem Augenblick krystallinisch, in welchem sie mit einem fremden Körper berührt wird; raucht bei $+66^{\circ}$ und wird unter $+100^{\circ}$ vollkommen verflüchtigt. Von kaltem Wasser wird sie wenig

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 684.

**) Irrigerweise *Smilax aspera* genannt.

Digitized by Google

aufgelöst, etwas mehr von warmem. Von Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen wird sie leicht aufgelöst. Aus Alkohol bekommt man sie regelmässig krystallisirt. Diese Lösungen röthen, wiewohl schwach, das Lackmus. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit blutrother Farbe aufgelöst. Mit Kali, Natron und Ammoniak liefert sie krystallisirende Salze.

Galläpfelsäure.

Robiquet*) hat in einer ausführlichen Abhandlung darzulegen gesucht, dass die Verwandlung der Gerbsäure in Galläpfelsäure, wenn auch die von Pelouze gemachte Beobachtung richtig ist, dass sie nemlich bei der Berührung mit Luft stattfinde, deren Sauerstoffgas dabei in ein gleiches Volum Kohlensäuregas verwandelt werde, doch nicht die Art von Veränderung sei, durch welche die nach Scheele's bekannter Darstellungs-Methode erhaltene Galläpfelsäure hervorgebracht werde, wobei nemlich gestossene Galläpfel mit Wasser dem Zutritt der Luft ausgesetzt werden. Als er den Gerbsäure-Gehalt der Galläpfel mit so wenig Wasser wie möglich auszog, und diese Lösung dem Zutritt der Luft 10 Monate lang aussetzte, so erhielt er daraus doch nur sehr wenig Galläpfelsäure, und von dem ausgepressten ungelösten nichts. Aber wenn er eine gleiche Menge Galläpfelpulver mit Wasser anrührte, so ging die Verwandlung in einem Monate vor sich, und die Galläpfel lieferten 20 Procent Galläpfelsäure. Daraus zieht er den Schluss, dass die Bildung der Galläpfelsäure befördert werde durch den katalytischen Einfluss ei-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XLIV, 385.

ner anderen Substanz, welche in den Galläpfeln zurückbleibe, wenn man die Gerbsäure ausziehe, und dass sie auf etwas anderen beruhe, als auf der Oxydation einer Portion Kohlenstoff in der Gerbsäure. Denn, wenn dies wirklich der Fall wäre, so sollte man beinahe doppelt so viel Galläpfelsäure erhalten, als wirklich erhalten wird, wenn alle Gerbsäure zerstört ist. Im Uebrigen geben die Versuche keine Erklärung in Betreff der Beschaffenheit dieses Zerstörungsprocesses in der Gerbsäure, wobei die Hälfte davon andere Stoffe, als Galläpfelsäure, entstehen lässt.

Catechusäure. Winckler*) hat als eine Verbesserung der im Jahresberichte 1835, S. 235, mitgetheilten Darstellungs-Methode der farblosen Catechusäure nach Dahlström angeführt, dass, wenn der mit Wasser ausgelaugte Rückstand von Catechu in 80 procentigem Alkohol aufgelöst, filtrirt, mit der 6fachen Menge kochenden Wassers vermischt, die Flüssigkeit darauf bis zur Farblosigkeit mit kleinen nach einander zugesetzten Portionen von Bleiessig gefällt, dann schnell filtrirt und aufs neue erhitzt wird, man das Blei mit schwefelsaurem Natron ausfällen kann, worauf die kochend filtrirte Flüssigkeit die Catechusäure beim Erkalten farblos absetzt. Winckler wandte 4 Unzen Catechu, 8 Unzen Alkohol und 4 Unzen schwefelsaures Natron an.

Pectinsäure. Mulder**) hat die Gallertsäure oder Pectinsäure aus verschiedenen Pflanzen z. B. Rüben, Möhren, Aepfeln, untersucht. Nach seinen Versuchen will es scheinen, als wäre der Unterschied

---

*) Buchners Repert. Z. R. IX, 39.

**) Privatim mitgetheilt.

Digitized by Google

zwischen Pectinsäure und Pectin (Jahresbericht 1833, S. 205) kein anderer, als dass das Pectin pectinsaure Kalkerde ist, die in verschiedenen Pflanzen in ungleichen Sättigungsgraden vorkommt, und mit welcher Kali ein Doppelsalz bildet, woraus ein Theil der Kalkerde ausgeschieden wird. Wenn dieses lösliche Doppelsalz dann durch Salzsäure, auch im Ueberschuss angewandt, ausgefällt wird, so scheidet sich saure pectinsaure Kalkerde aus, was man daraus erkennt, dass der gewaschene Niederschlag nach der Verbrennung der Säure kohlensaure Kalkerde zurücklässt. Mulder hat die Verbindungen der Pectinsäure mit mehreren Basen analysirt, und gefunden, dass sie, gleichwie alle schwachen Säuren, eine Menge von Verbindungsgraden hervorbringt, von denen es schwer zu entscheiden ist, welche die eigentlich neutrale ist, d. h. die, worin die Säure nur zu 1 Atom enthalten ist.

Die Resultate seiner Analysen sind, dass die Pectinsäure besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	45,47	6	45,47
Wasserstoff	4,95	8	4,95
Sauerstoff	49,58	5	49,58.

Atomgewicht = 1008,54. Sättigungscapacität = 9,916. Sie gibt vorzugsweise zweifach-, dreifach- und sechsfach-pectinsaure Salze. Bei diesen Versuchen findet jedoch eine Unsicherheit in dem Wasserstoffgehalt statt. Von 14 Analysen, die er angestellt hat, haben nur 2, mit der zweifach pectinsauren Baryterde gemachte Analysen diesen Wasserstoffgehalt ergeben, die übrigen 12 aber mehr Wasserstoff.

Digitized by Google

Das Resultat der grösseren Anzahl von Analysen hat gegeben:

Kohlenstoff	45,198
Wasserstoff	5,352
Sauerstoff	49,450,

und Zahlen, die um diese herum schwanken. Gleichwie es mit der Borsäure der Fall ist, lassen sich ihre neutralen Verbindungen nicht hervorbringen, wenn nicht ein Ueberschuss der Base vorhanden ist.

Vegetabilische Säuren durch Schwefelsäure aus fetten Oelen.

Ich führte im Jahresberichte 1838, S. 280, die Resultate von Frémy's Versuchen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Fette und insbesondere auf Baumöl an. Diese Nachrichten waren aus einem, vor der völligen Beendigung der Versuche mitgetheilten Auszuge entnommen, worin, während die letzte Hand an die Versuche gelegt wurde, theils in den Einzelheiten theils in den Ansichten sehr viel geändert worden ist. Anstatt zu dem Artikel des vorigen Jahrs eine Berichtigung zu schreiben, will ich hier einen neuen Auszug aus der Hauptabhandlung *) selbst machen, besonders weil die Arbeit von grossem Interesse ist, sehr sorgfältig ausgeführt zu sein scheint, und die darin entdeckten neuen Körper, wie ich nachher zeigen werde, zu einander in einem besonders interessanten chemischen Verhältniss stehen **).

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 113.

**) Die in anderen Ländern gebräuchliche Weise in unreifem Zustande eine Uebersicht der erhaltenen Resultate zu geben, ist oft nothwendig, damit nicht ein Anderer zuvorkomme, welcher im Gespräch von dem Leitfaden der Versuche Kenntniss bekommen hat, ihn verfolgt und

Digitized by Google

Wenn 2 Theile Baumöl (andere Oele und Fette liefern gleiche Resultate) in einem Gemisch von Eis und Wasser künstlich abgekühlt und mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen und angemessenen Zwischenräumen, damit die Masse sich nicht bis zu dem Grade erhitze, dass schweflige Säure sich bildet, vermischt werden, so bekommt man am Ende eine zähe blassgelbe Masse. Dabei verbindet sich die Schwefelsäure mit den Bestandtheilen des Oels, den fetten Säuren und den Glycerin, zu eigenthümlichen Säuren, worin diese die Rolle der Basis gegen die Säure spielen, und welche aus 1 Atom wasserhaltiger Schwefelsäure und 1 Atom schwefelsauren Glycerins oder 1 Atom schwefelsaurer fetter Säure bestehen. Das Margarin des Oels wird sogleich beim ersten Zusammenmischen zersetzt, und das Oleïn scheint mit der Schwefelsäure unzersetzt verbunden zu sein; wird aber die so entstandene Verbindung 24 Stunden lang sich selbst überlassen, so entstehen auch aus dem Oleïn zweifach schwefelsaures Glycerin und zweifach schwefelsaure Oelsäure.

Wenn man die Masse nach Verlauf der er-

---

mit den Resultaten, als Frucht seiner angeblich eignen Speculation, im Voraus auftritt. Aber dies veranlasst, dass die zuerst mitgetheilten Resultate bald durch eine neue Mittheilung, und zuletzt diese nach der Vollendung der Arbeit wieder verändert werden müssen. So habe ich in der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th VI, S. 567, die Angaben nach den ersten Resultaten mitgetheilt, welche von denen im Jahresbericht 1838 ganz abweichen, welche letztere wieder von den hier mitgetheilten wesentlich berichtigt werden.

Digitized by Google

wähnten Zeit mit ihrem doppelten Volum Wasser vermischt und damit sehr wohl umschüttelt, so scheiden sich die darin enthaltenen Körper auf die Weise, dass in dem Wasser freie Schwefelsäure und zweifach schwefelsaures Glycerin aufgelöst werden, und die zweifach schwefelsauren Salze der fetten Säuren, die in einem, freie Schwefelsäure haltenden Wasser unlöslich sind, sich abscheiden und auf die Oberfläche begeben. Wird die Lösung in Wasser mit kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurer Baryterde gesättigt, so liefert sie schwefelsaure Glycerin-Kalkerde oder schwefelsaure Glycerin-Baryterde.

Die aufschwimmenden zweifach schwefelsauren Salze der fetten Säuren werden durch ein wenig Wasser von der Mutterlauge, woraus sie sich abgeschieden haben, befreit. Die fetten Säuren, welche hier in der Eigenschaft von Basen sich mit der Schwefelsäure verbunden haben, sind jedoch nicht Margarinsäure und Oelsäure, sondern es sind an der Stelle der Margarinsäure drei andere krystallisirende Säuren gebildet worden, die zwar alle verschieden zusammengesetzt sind, aber nach der Ansicht von Frémy eine solche Zusammensetzung haben, dass sie alle aus der Margarinsäure durch die Verbindung mit Wasser entstehen können, wiewohl dieses damit nicht verbunden ist als Wasser, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff. An der Stelle der Oelsäure sind 2 andere Säuren entstanden, die beide flüssig wie die Oelsäure sind, verschiedene Eigenschaften besitzen, aber isomerisch sind.

Wir haben also 5 neue Säuren, von denen drei aus der Margarinsäure entstanden sind, und die

Digitized by Google

Namen *Acides métamargarique, hydromargarique* und *hydromargaritique* erhalten haben. Ich werde diese Bezeichnungen nicht in unsere Sprache übertragen. Nach Darstellung der Resultate ihrer Zusammensetzung, so wie Frémy sie gegeben hat, werde ich darlegen, dass diese Säuren ein gemeinschaftliches Radical haben, welches ich *Piotin* von *πιότης*, Fettigkeit) nennen will, und die Säuren in der hier aufgezählten Ordnung: *Piotinige Säure*, *Unterpiotinsäure* und *Piotinsäure*.

Die zwei flüssigen Säuren, deren Isomerie Frémy nicht bemerkt zu haben scheint, weil er kein Wort darüber sagt und angibt, dass er vergebens versucht habe, durch ihre Zusammenschmelzung eine andere Säure hervorzubringen, was ihm durch Zusammenschmelzung von piotiniger Säure und Piotinsäure geglückt sei, hat Frémy acides métoléique und hydroléique genannt. Ich werde das Radical derselben *Lipin* (von *λίπος*, Fett) und die Säuren *Lipinsäure* und *Paralipinsäure* nennen.

Die zweifach schwefelsauren Salze dieser vermischten Säuren sind im Wasser löslich, aber ihre Lösung hat nicht grossen Bestand. In der Kälte fällen sich allmälig piotinige Säure und Paralipinsäure. Diese werden durch Filtration abgeschieden, worauf aus der klaren Flüssigkeit beim Kochen Piotinsäure und Lipinsäure niederfallen.

Die piotinige Säure und Paralipinsäure, welche aus der Lösung in der Kälte niederfallen, bilden eine halbflüssige Masse, aus der die Paralipinsäure ausgepresst wird, unter Zurücklassung der piotinigen Säure, die in kochendem Alkohol von 0,833

aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen wird, was man noch ein Paar Mal wiederholen muss, um sie absolut rein zu bekommen. In der Mutterlauge, woraus sie angeschossen ist, bleibt die ersten Male sehr wenig Paralipinsäure, welche in Alkohol wenig löslich ist.

Die *piotinige Säure* (*Acidum piotosum; acide métamargarique* Frémy) schiesst aus der Alkohollösung in farblosen Warzen an, und wird zuweilen, wiewohl selten, beim Erkalten einer im Sieden gesättigten Lösung in glänzenden Schuppen krystallisirt erhalten. Ihr Erstarrungspunct ist $+ 50^0$, darunter schiesst sie in durchscheinenden, zusammengefilzten Nadeln von wenig Zusammenhang an. Sie kann destillirt werden, zeigt dabei aber Zeichen theilweiser Zersetzung, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die krystallisirte Säure enthält 3 Atome Wasser auf 2 Atome Säure, was sie verliert, wenn sie in der Wärme mit einer Basis, z.B. fein geriebenem Bleioxyd, behandelt wird. Die in den von Wasser befreieten Salzen enthaltene Säure hat er zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,6	78,6	35	78,84
Wasserstoff	13,1	12,9	67	12,32
Sauerstoff	9,3	8,5	3	8,84.

Atomgewicht = 3393,38. Nach dieser Zusammensetzung ist sie vollkommen isomerisch mit der Margarinsäure, so wie diese bisher angenommen wird, wovon er den Namen acide métamargarique ableitete.

Das Atomgewicht ist durch die Analysen der Salze von Silber, Blei und Baryt constatirt.

Digitized by Google

Die Salze, welche sie mit den Basen bildet, sind von denen der Margarinsäure so verschieden, dass dadurch keine Vermuthung über die Identität dieser Säuren veranlasst werden kann. Die fetten Säuren haben darin mit der Borsäure viel Aehnlichkeit, dass ihr Vermögen, Basen zu sättigen, das des Wassers so wenig übersteigt, dass sie in Lösungen, auch wenn ein gelinder Ueberschuss von Alkali darin zugegen ist, vorzugsweise saure Salze bilden, insbesondere Salze aus 2 Atomen Säure und 1 Atom Basis, welche in Wasser aufgelöst, gleichwie der Borax, von dem wir wissen, dass er zweifach borsaures Natron ist, alkalisch reagiren. Dieser Umstand veranlasste Frémy anfänglich, als er diese Salze noch für neutrale hielt, das Atomgewicht der Säure doppelt so gross zu betrachten*). Chevreul hatte gefunden, dass die in Alkohol aufgelösten Salze der fetten Säuren, die 2 Atome Säure auf 1 Atom Basis enthalten, auf Lackmuspapier deutlich sauer reagirten, dass aber diese Reaction in eine alkalische überging, wenn die Lösung mit Wasser vermischt wurde; Frémy wandte nun dieselbe Prüfung bei den Salzen dieser Säuren, welche er für neutrale gehalten hatte, an, aus dem Grunde, weil die Mutterlauge deutliche alkalische Reaction besass, und fand, dass sie eigentlich demselben Sättigungsgrade angehörten, wie Chevreul's zweifach stearinsaure und zweifach margarinsaure Salze, was ihn veranlasste, die neu-

*) Daher kommt es, dass in dem vorhergehenden Jahresberichte alle Analysen nach einer doppelt so grossen Anzahl von Atomen der einfachen Bestandtheile, als hier angegeben ist, berechnet sind.

tralen Salze aufzusuchen, die auch gefunden wurden und eine richtigere Beurtheilung des Atomgewichts dieser Säuren veranlassten.

Neutrales piotinigsaures Kali, Natron und *Ammoniak* werden nur erhalten, wenn man die Basen concentrirt und im Ueberschuss anwendet, worauf man das Salz in sehr wenig Alkohol löst, aus dem man es gelatinös und ohne Zeichen von Krystallisation bekommt. Es kann eingetrocknet werden, und lässt sich dann pulverisiren. Die Lösung in Wasser so wie auch in Alkohol zersetzt es, wenn sie keinen Ueberschuss von Base enthält, in freies Kali und *zweifaches Salz*. Dies wird erhalten, wenn man die piotinige Säure in einer verdünnten alkalischen Lösung in der Wärme auflöst, aus welcher Lösung sich die Verbindung entweder durch Concentrirung oder Abkühlung absetzt. Das abgesetzte Salz wird bis zur Sättigung in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es in weissen harten Körnern anschiesst, die von den entsprechenden margarinsauren Salzen ganz verschieden sind, aber gleichwie diese, zersetzt werden, wenn man sie in 500 Theilen Alkohol löst und zu der Lösung ein wenig Wasser setzt, wodurch die Säure frei von Base in perlmutterglänzenden Schuppen niederfällt.

Mit den Erden und Metalloxyden werden in Wasser unlösliche, sowohl neutrale, wie zweifach piotinigsaure Salze gebildet, die von kochendem Alkohol in geringer Menge aufgelöst werden. Am besten bekommt man sie durch doppelte Zersetzung.

Piotinsäure (*Acidum pioticum*, — *Acide hydromargaritique* Frémy) ist in dem Gemisch von

Digitized by Google

fetten Säuren enthalten, welches aus der Schwefesäure-Verbindung durch Kochen niederfällt, und worin sie mit Lipinsäure gemischt ist. Sie sind sehr leicht zu scheiden, indem die letztere sehr leichtlöslich in kaltem Alkohol von 0,833 ist, während die Piotinsäure darin fast ganz unlöslich ist. Sie wird mit Alkohol wohl ausgewaschen, darauf in kochendem Alkohol aufgelöst und krystallisirt. Sie schiesst in farblosen, sehr harten, rhomboïdalen Prismen an, und ist in diesem Zustande von allen anderen fetten Säuren sehr verschieden. Ihr Erstarrungspunkt ist + 68°. Bei der trocknen Destillation wird sie zersetzt. Als Destillationsprodukte bekommt man wasserhaltige piotinige Säure. Sie ist unlöslich in Wasser, nicht löslich in kaltem Alkohol, mehr löslich in kochendem Alkohol, in Aether aber auflöslich. Die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser, welches durch Basen abgeschieden werden kann.

Die mit Basen verbundene Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,73	35	73,93
Wasserstoff	12,20	71	12,24
Sauerstoff	14,07	5	13,83.

Atomgewicht = 3608,25; Sättigungscapacität = 2,765 oder $\frac{1}{5}$ ihres Gehalts an Sauerstoff.

Sie bildet lösliche neutrale und zweifache Salze mit den Alkalien und unlösliche mit den Erden und Metalloxyden. Die neutralen Salze mit alkalischem Radical können, wiewohl nicht ohne Schwierigkeit, aus ihren Lösungen in Alkohol zur Krystallisation gebracht werden. Unter gleichen Umständen werden sie, wie die piotinigsauren

Digitized by Google

Salze, in zweifach piotinsaure Salze zersetzt, die den entsprechenden piotinigsauren völlig gleichen. *Unterpiotinsäure* (*Acidum hypopioticum*, — *Acide hydromargarique* Frémy) entsteht, wenn 1 Atomgewicht piotinige Säure und 1 Atomgewicht Piotinsäure zusammengeschmolzen werden, wobei diese Säure gebildet wird, die sich von den vorhergehenden bestimmt unterscheidet. Man erhält sie auch, wenn Margarinsäure mit Schwefelsäure verbunden und diese Verbindung dann mit kochendem Wasser zersetzt wird. Die gefällte Säure wird mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt. Aus sehr verdünnten Lösungen schiesst sie in grossen weissen Warzen, aus concentrirteren in sehr kleinen, glänzenden Nadeln an. Ihr Erstarrungspunkt ist + 60°. Beim Erkalten bildet sie eine milchweisse krystallinische Masse, die von der vorhergehenden ganz verschieden ist. Bei der trocknen Destillation liefert sie wasserhaltige piotinige Säure und ausserdem Spuren von Wasser. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bedeutend löslicher in Alkohol als piotinige Säure und Piotinsäure. — Ihre Krystalle bestehen aus 1 Atom Unterpiotinsäure und 1 Atom Wasser, welches durch Basen abgeschieden werden kann. Nur die Analyse der wasserhaltigen Säure ist angeführt, welche gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,82	35	73,93
Wasserstoff	12,46	71	12,24
Sauerstoff	13,72	5	13,83.

Wird das Wasseratom davon abgezogen, so bleibt $C^{35}H^{69}O^{4}$ übrig; Atomgewicht = 2505,77.

Das, was über die Bereitung und das Verhalten der Salze der vorhergehenden Säuren angeführt ist, gilt auch für die Salze dieser Säure.

Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser, die anderen darin unlöslich. Die neutralen Alkalisalze sind gelatinös wie die Salze der piotinigen Säure. Das zweifachsaure Kalisalz schiesst aus Alkohol und Aether in kleinen Warzen an.

Das zweifach unterpiotinsaure Bleioxyd, bereitet durch Fällung mittelst doppelter Zersetzung, enthält auf 2 Atome Salz 1 Atom chemisch gebundenen Wassers, was vor der Ausmittelung dieses Umstandes anfänglich zu einem Missverständniss über die Zusammensetzung dieser Säure Veranlassung gab, die, als dieses Wasser den Bestandtheilen der Säure angehörig betrachtet wurde, aus $C^{35}H^{70}O^{4\frac{1}{2}}$ oder $C^{70}H^{140}O^{9}$ zusammengesetzt zu sein schien.

Lipinsäure (*Acidum lipicum*, — *Acide hydroleïque* Frémy) wird mit der Piotinsäure durch kochendes Wasser abgeschieden und in der Alkohollösung erhalten, welche die Piotinsäure ungelöst zurücklässt, nach deren Verdunstung sie in flüssiger Form zurückbleibt. Da aber die Piotinsäure nicht ganz unlöslich in kaltem Alkohol ist, so enthält sie in diesem Zustande ein wenig Piotinsäure aufgelöst, die sich jedoch in Krystallen daraus absetzt, wenn man sie längere Zeit einer Temperatur von 0° überlässt. Sie ist flüssig, gelblich, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, und enthält nach der Behandlung mit Alkohol oft eine kleine Portion einer ätherartigen Verbindung, wahrscheinlich lipinsaures

Aethyloxyd, von dem sie einen schwachen aromatischen Geruch besitzt. In diesem Zustande enthält sie 1 Atom Wasser, welches mit Basen abgeschieden werden kann.

Sie ist in wasserhaltigem Zustande analysirt worden, worin sie gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,38	35	74,47
Wasserstoff	11,92	65	11,62
Sauerstoff	13,70	5	13,91.

Wird das Wasseratom abgezogen, so bleibt für die Säure $C^{35}H^{63}O^{4}$ übrig. Atomgewicht = 3468,4. Sättigungscapacität ¼ ihres Gehalts an Sauerstoff. Ihre unlöslichen Salze mit 2 Atomen Säure haben dieselbe Neigung, wie die vorhergehenden, mit 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz niederzufallen, wodurch sie anfänglich zu einem ähnlichen Irrthum über ihre Zusammensetzung Veranlassung gaben.

Paralipinsäure (*Acidum paralipicum*, — *Acide metaoléique*, Frémy) wird neben der piotinigen Säure in dem Niederschlage erhalten, welcher in der Auflösung der Verbindung der fetten Säuren mit Schwefelsäure entsteht, wenn sie einige Zeit ohne Erwärmung sich selbst überlassen bleibt. Durch Aufkochen mit Alkohol zieht man die piotinige Säure daraus aus, und wenn etwas übrig bleibt, so setzt sie sich daraus ab, wenn sie bei einer Temperatur von einigen Graden unter 0° sich überlassen wird.

Sie ist flüssig, ins Gelbe ziehend, unlöslich im Wasser, höchst wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether. Sie enthält 1 Atom Wasser, welches mit Basen abgeschieden werden kann.

Digitized by Google

In dem mit Basen verbundenen Zustande wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,2	35	77,3
Wasserstoff	12,2	63	11,3
Sauerstoff	10,6	4	11,4.

Atomgewicht und Sättigungscapacität mit der vorhergehenden gleich.

Diese Säuren haben mit den vorhin aufgeführten eine gleiche Neigung, Salze mit 2 Atomen Säure zu bilden, bei denen, gleichwie bei den 2 vorhergehenden, auch der Umstand stattfindet, dass sie mit 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz verbunden niederfallen. Ihre Salze sind einander sehr ähnlich. Die mit alkalischen Basen können, wiewohl nicht ohne Schwierigkeit, krystallisirt erhalten werden. Die mit Erden und Metalloxyden sind unlöslich. Beide Säuren liefern bei der trocknen Destillation dieselben Producte, nemlich Oleèn und Elaèn, Jahresbericht 1838, S. 355, auf welche ich bei den Producten der trocknen Destillation auch in diesem Jahresberichte wieder zurückkommen werde.

Ich erlaube mir nun, die hier von einem jungen und ausgezeichneten Chemiker aus einer sorgfältigen und mühsamen Arbeit gezogenen Resultate in eine genauere Untersuchung zu ziehen.

Das erste, was dabei in die Augen fälllt, sind die ungeraden Zahlen nach welchen in den Formeln die Wasserstoffatome aufgenommen sind, nemlich 71, 69, 67 und 63. Die ungerade Zahl in den Atomen des Wasserstoffs kommt allerdings vor, aber selten, und darf vielleicht niemals in hohen Zahlen vermuthet werden, da das Aequivalent des

Wasserstoffs ein Doppelatom ist. Ob diese ungeraden Zahlen richtig oder unrichtig sind, kann durch die Genauigkeit der Analyse kaum bestimmt werden, weil die Ausgleichung zu den nächsten geraden Zahlen, die darüber oder darunter sind, einen so geringen Unterschied in den Quantitäten von dem Wasser macht, welches mehr oder weniger erhalten werden müsste; dass es weniger beträgt, als unvermeidliche Beobachtungsfehler. Es ist also den Versuchen eines genauen Experimentators nicht Gewalt angethan, wenn man sich eine solche Aenderung seiner Berechnung gestattet. Versuchen wir zuvörderst für die drei festen Säuren, in deren Analysen die Zahlen 67, 69 und 71 als Atome des Wasserstoffs vorkommen, gerade die Zahl 70, so bekommt man auf den Kohlenstoff die doppelte Anzahl von Wasserstoffatomen, was eine polymerische Modification von der so oft in der Natur vorkommenden Grundverbindung CH darstellt. Dabei ist es dann der Fall, dass diese 3 Säuren ein gemeinschaftliches Radical $= C^{35}H^{70}$ oder 35CH haben, verbunden mit 3, 4 und 5 Atomen Sauerstoff. Versuchen wir hiernach eine Berechnung der gefundenen Resultate, so ergibt sich, dass sie sich den Resultaten der Versuche besser nähert, als die aus Frémy's ungeraden Zahlen abgeleitete Berechnung. Folgendes zeigt die Vergleichung:

	Wasserhaltige Piotinige Säure.			Unterpiotinsäure.			Wasserfreie.		Piotinsäure.		
	Gef.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.
[K]ohlenstoff	78,6	35	78,407	73,82	35	73,803	35	76,174	73,71	35	74,065
[W]asserstoff	12,9	70	12,801	12,46	72	12,395	70	12,437	12,20	70	12,092
[Sa]uerstoff	8,5	3	8,792	13,72	5	13,797	4	11,389	14,07	5	13,843.

Es ist also ziemlich in die Augen fallend, dass diese 3 Säuren progressive Oxydationsgrade von einem und demselben Radical sind, woher die Nomenklatur abgeleitet ist, die ich für sie versucht habe. Sie bestehen dann aus:

Piotin . . .	$= C^{35}H^{70} = 35CH$.	Atomgewicht = 3112,114.
Piotinige Säure	$= C^{35}H^{70} + 3O$	Atomgewicht = 3412,114.
Unterpiotinsäure	$C^{35}H^{70} + 4O$	Atomgewicht = 3512,114.
Piotinsäure	$C^{35}H^{70} + 5O$	Atomgewicht = 3612,114.

Wollte man gegen diese Ansicht einen Einwurf davon hernehmen, dass die Piotinsäure und Unterpiotinsäure bei der trocknen Destillation Wasser und piotinige Säure liefern, wobei mit dem Sauerstoffgehalt ebenfalls der Wasserstoffgehalt zu der für die piotinige Säure berechneten Zahl 67 reducirt wird, so wäre, um einiges Gewicht darauf legen zu können, erforderlich, dass keine Kohlensäure entstände. Hierüber scheint keine Beobachtung gemacht worden zu sein. Inzwischen ist es sehr wahrscheinlich, dass beide Bestandtheile des Radicals beitragen, um diese beiden Säuren zu ihrem niedrigsten Oxydationsgrade zu reduciren, und es ist möglich, dass in dieser Beziehung kein entscheidender Versuch gemacht werden kann, weil die piotinige Säure selbst sich nicht völlig unzersetzt verflüchtigen lässt. Die Hervorbringung der Unterpiotinsäure durch Vereinigung der Piotinsäure mit der piotinigen Säure, so übereinstimmend sie mit dem ist, was wir über die Säuren der unorganischen Radicale, des Schwefels, Stickstoffs, Phosphors, Antimons, von denen die zwei letzten aus Säuren mit 3 und mit 5 Atomen Sauerstoff entstehen, wissen, würde eine ausserordentlich ungewöhnliche Erscheinung sein, wenn da-

Digitized by Google

bei nicht bloss der Oxydationsgrad, sondern auch die Zusammensetzung des Radicals eine Veränderung erlitte.

Frémy hält die piotinige Säure für isomerisch mit der Margarinsäure. Aber dies scheint mir bei genauerer Prüfung der diese Säure betreffenden Analysen offenbar nicht der Fall zu sein. Nach einer der vorhergehenden ähnlichen Berechnung, die ich mit der aus Chevreul's Versuchen hergeleiteten relativen Zusammensetzung der Talgsäure und Margarinsäure angestellt habe, führte ich in der französischen Auflage meines Lehrbuchs an, dass die zu $C^{35}H^{67}O^{3}$ angenommene Zusammensetzung der Margarinsäure auf die Weise mit der der Talgsäure übereinstimme, dass von demselben Radical, welches in der Margarinsäure mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sei, in der Talgsäure 2 Atome mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden seien. Diese Ansicht ist wahrscheinlich richtig und ist, wie es scheinen will, ziemlich allgemein als solche angenommen worden. Aber daraus folgt nicht, dass die Zusammensetzung des Radicals darin richtig bekannt sei. Sie ist in den angeführten Formeln wahrscheinlich nicht richtig, weil Chevreul's Analysen von beiden Säuren weniger Wasserstoff geben, als aus der Formel folgt. In der Margarinsäure fand er 0,58 eines Procents zu wenig Wasserstoff; ein solcher Fehler ist für einen Beobachtungsfehler zu gross, besonders da die Analysen, wie sie mehrentheils angestellt werden, einen Beobachtungsfehler nach der entgegengesetzten Seite geben, und bei dem Versuch den unerhörten Verlust von 6½ Procent Wasser vom Gewicht der

verbrannten Säure ausweisen würden. Vergleicht man nun dies mit Bussy's Untersuchung der Destillationsproducte von margarinsaurer Kalkerde (Jahresbericht 1835, S. 353), wobei 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff in der Kalkerde zurückbleiben, und Margaron entsteht, welches dann 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff weniger enthält als die Margarinsäure, so hat auch Bussy zu wenig Wasserstoff gefunden, um der Formel $C^{34}H^{67}O$ zu entsprechen. Aus allen diesen Umständen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Zahl 67 für die Wasserstoffatome in dem Radical der Margarinsäure und Talgsäure zu hoch ist. Chevreul's Analyse nähert sich vortrefflich $C^{35}H^{64}$, welche Formel die analytischen Resultate der Talgsäure so unbedeutend verändert, dass dies innerhalb der gewöhnlichen Beobachtungsfehler liegt. Inzwischen weist dieses Verhältniss aus, dass die Zusammensetzung des Radicals dieser Säuren einer Revision bedarf, und dass in der nun angenommenen Atomzahl des Wasserstoffs ein kleiner Fehler liegt.

In Betreff der Lipinsäuren bin ich Frémy's Rechnung, nach der sie als isomerisch betrachtet werden, gefolgt. Es ist leicht einzusehen, dass die Analyse der Paralipinsäure ein unrichtiges Resultat gegeben hat, welches im Wasserstoffgehalt um 0,9 eines Procents abweicht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass, wenn sie isomerisch sind, ihr Radical $C^{35}H^{64} = C^{35}\text{Ħ}^{32}$ ist, aber darüber kann ohne eine neue Analyse der Paralipinsäure nichts entschieden werden. Ihr vollkommen gleiches Verhalten bei der trocknen Destillation scheint jedoch die Isomerie auszuweisen. Sie werden beide in polymerische

Digitized by Google

Modificationen von CH verwandelt, wobei sie 3 Atome Kohlenstoff und 4 Atome Sauerstoff $= 2\text{C} + \ddot{\text{C}}$ verlieren, und 32 CH übrig lassen. Wäre dann die Vermuthung über die Zusammensetzung des Radicals der Margarinsäure richtig, so enthielten diese Säuren ein gleich zusammengesetztes Radical, aber mit 1 Atom Sauerstoff mehr verbunden.

Oelsäure und Elaïdinsäure.

Laurent *) hat die Oelsäure einer ähnlichen Prüfung unterworfen, wie ich gewünscht habe, dass sie mit der Talgsäure und Margarinsäure vorgenommen werden möge. — Er ist von den ihm eigenthümlichen Ansichten ausgegangen, zufolge welcher für Säuren zusammengesetzte Radicale existiren, in welche der Sauerstoff als integrirender Bestandtheil in das Radical eingeht und eine entsprechende Anzahl von Aequivalenten des Wasserstoffs ersetzt **). Die Oelsäure, so wie ihre Zusammensetzung nach **Chevreul's** Analysen berechnet worden ist, wollte mit seinen Gesetzen in so fern nicht übereinstimmen, als nach diesen keine Säure organischen Ursprungs mehr als höchstens 3 Atome Sauerstoff enthalten darf. Enthält sie mehr, so sitzen die übrigen in dem Atom des Radicals, aber dahin sind sie nicht gekommen, ohne dass einige Wasserstoffatome sich entfernt und ihnen Platz gemacht haben. Das Radical der Oelsäure müsste von $C^{70}H^{140} = C^{70}\text{H}^{70}$ hergeleitet werden, und da sie 5 Atome Sauer-

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 149.

**) Diese Idee hat ihren Grund in dem Verhalten des Benzoyls, welches, wiewohl es sich gegen Schwefel und Salzbilder wie ein Radical verhält, doch 2 Atome Sauerstoff enthält. Weiter unten werden wir darauf zurückkommen.

Digitized by Google

stoff enthält, so müssten aus dieser Verbindung nothwendig 4H in dem Radical gegen 4 Atome Sauerstoff vertauscht worden sein, so dass das Radical aus $C^{70}H^{132}O^{4}$ besteht. Hierzu kommt 1 Atom Sauerstoff, welches dasselbe in Säure verwandelt. Um auf experimentalem Wege zu untersuchen, wie sich dieses verhalte, verschaffte er sich eine Oelsäure aus Hammeltalg, destillirte $^2/_5$ ab, und analysirte sie durch Verbrennung. Das Resultat war:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,27	70	77,53
Wasserstoff	12,28	136	12,30
Sauerstoff	10,45	7	10,17.

Da die Säure in diesem Zustande 2 Atome Wasser enthält, so bleibt nach dessen Abzug für die Säure die Formel $C^{70}H^{132}O^{5}$. Diese Säure besteht also nicht aus $C^{70}H^{120}O^{5}$, wie dies aus Chevreul's Analyse derselben folgte. Laurent ist ein guter Experimentator; man darf nicht glauben, dass er sich bei seinem Versuche von der vorgefassten Meinung dahin habe führen lassen, aber man muss zur Bestimmung seines Urtheils immer unpartheiische Prüfung abwarten, denn der Unterschied zwischen den Resultaten beider ist zu gross. Nach der Art, nach welcher wir diese Verbindungen betrachten, weist Laurent's Analyse eine Verbindung aus, die der Formel $2C^{35}H^{33}+5O$ entspricht. — Er hat ferner die Bemerkung gemacht, dass, wenn die Oelsäure aus Talg oder Baumöl, so wie auch ihre Verbindung mit Aethyloxyd *), mit salpetersaurem Quecksilberoxyd übergossen und 24 Stunden sich überlassen wird, sich die Säure in Elaïdinsäure

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 298.

Digitized by Google

verwandelt. Dies findet dagegen mit der Oelsäure aus Leinöl nicht statt, die also nicht dieselbe Säure zu sein scheint und also von dieser Seite eine besondere Untersuchung verdient.

Elaïdinsäure. Laurent hat ausserdem die wasserhaltige Elaïdinsäure (Jahresbericht 1834, S. 287), deren Zusammensetzung unbekannt war, analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,40	35	76,446
Wasserstoff	12,27	68	12,122
Sauerstoff	11,33	4	11,432.

Durch Versuche hat er sich überzeugt, dass davon 1 Atom Wasser abgezogen werden muss, worauf für die Säure $C^{35}H^{66}+3O$ übrig bleibt. Ihr Atomgewicht ist $=3499,7$, von dem er sich durch die Analyse des zweifach elaïdinsauren Natrons, welches ausserdem 1 Atom Wasser enthält, überzeugt hat. Es ist klar, dass Elaïdinsäure und Oelsäure dasselbe Radical haben, und dass die Oelsäure $2C^{35}H^{66}+5O$ ist, woraus weiter folgen muss, dass die Oelsäure eigentlich *Unterelaïdinsäure* genannt werden sollte.

Laurent*) hat ferner die fetten Säuren analysirt, welche aus Ricinussöl erhalten werden, und die von Bussy und Lecanu entdeckt und *Acide ricinique* und *Acide margaritique* genannt worden sind. Er hat sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Acide ricinique			Acide margaritique		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	73,5	35	72,8	70,5	35	70,6
Wasserstoff	10,0	64	10,8	10,9	64	10,9
Sauerstoff	16,5	6	16,4	18,6	7	18,5.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 178.

Digitized by Google

Nimmt man an, dass die erstere 1 Atom und die letztere 2 Atome Wasser enthalte, so ist die Acide ricinique $= C^{35}H^{62} + 5O$, und die Acide margaritique $= C^{35}H^{60} + 5O$.

Diese Versuche, verglichen mit den vorhergehenden, scheinen eine Reihe von Radicalen für die fetten Säuren darzulegen, die alle darin mit einander übereinstimmen, dass sie 35 Atome Kohlenstoff enthalten, verbunden mit Aequivalenten von Wasserstoff in abnehmender Folge.

Piotin	$= 35C + 35H$
Elaïn- und Elaïdin-Radical	$= 35C + 33H$
Lipin-Radical	$= 35C + 32H$
Ricin-Radical	$= 35C + 31H$
Margaritin-Radical . . .	$= 35C + 30H$.

Nach den angeführten Wahrscheinlichkeiten würde mit dem Lipin-Radical dann auch das Radical der Margarinsäure und Talgsäure eine gleiche Zusammensetzung haben. Diese Verhältnisse verdienen viel Aufmerksamkeit.

Diese Betrachtungen veranlassen immer die Frage: Welche Säure war in dem Oel enthalten, wenn dieses durch eine Basis in Glycerin und gewisse fette Säuren, oder durch Schwefelsäure in Glycerin und andere fette Säuren zersetzt wird? Dies dürfte in Zukunft durch genaue Analysen der Oele mit völliger Sicherheit entschieden werden können; aber so wie die Sache jetzt steht, kann es nicht sicher bestimmt werden. Frémy scheint die Margarinsäure als eine der in dem Oel enthaltenen primitiven Säuren betrachtet zu haben. Dann entstehen von dem Gesichtspunkt, von welchem aus er ihre Zusammensetzung betrachtet, zwei von seinen Säuren durch Addition von

Wasser. Aber die Frage kann auch umgekehrt werden. Piotinigsaures und piotinsaures Glycerin können in dem Oel enthalten sein, und wenn die Base die Verbindung zersetzt, können Wasser oder Kohlensäure abgeschieden werden, um eine Säure zu bilden, zu welcher die Base eine grössere Verwandtschaft hat. Die Zusammensetzung kann nicht eher als völlig richtig betrachtet werden, bis diese Fragen sicher entschieden sind, und alle Umstände vollkommen an einander passen, wie man sie auch drehen mag. — Wir sind dem Rechten sehr nahe, aber auf dem ganz genauen Punkt stehen wir wahrscheinlich nicht.

Producte von der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure.

Laurent*) hat die Producte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Oelsäure gebildet werden, untersucht und hat gefunden, dass dadurch unter ungleichen Umständen nicht weniger als 8 Säuren hervorgebracht werden können, von denen einige neu sind; ausserdem entstehen noch mehrere andere Körper, die er aber nicht genauer beachtet hat.

Elaïdinsäure.

1. *Elaïdinsäure* entsteht, wenn die Oelsäure mit Salpetersäure gekocht wird. Wenn die Oelsäure unter tumultuarischer Einwirkung gefärbt, verdickt und am Ende harzähnlich wird, so ist die Operation zur Hervorbringung der Elaïdinsäure missglückt. Wenn aber nach einer kurzen heftigeren Einwirkung sich diese allmälig vermindert, und die Oelsäure sich flüssig erhält, so erstarrt die Säure nach einem 6 bis 24stündigen Kochen beim Erkalten zu einer krystallinischen, mit schönen Schuppen angefüllten Masse. Sie ist dann zu

*) Ann. de Ch. et de Phys., LXVI. 154.

Digitized by Google

Elaïdinsäure oxydirt, die durch wiederholte Krystallisationen mit Alkohol gereinigt werden kann. Die Bildung von Elaidinsäure ist aus dem vorhergehenden erklärt.

2. *Oenanthsäure*, (Jahresb. 1838, S. 325) wurde auf folgende Weise erhalten: 200 bis 300 Grammen Oelsäure wurden mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke 2 bis 3 Stunden digerirt. Die Säure wurde abgegossen, die ungelöste fette Säure in ihrer doppelten Gewichtsmenge Alkohol gelöst, die Lösung mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure vermischt und gekocht. Dadurch verwandelten sich die fetten Säuren in Aethyloxydverbindungen und mit dem Alkohol destillirte oenanthsaures Aethyloxyd ab, von dem durch Umdestillirungen mit neuem Alkohol neue Quantitäten erhalten wurden, auf welche Weise es von ölsaurem und elaïdinsaurem Aethyloxyd geschieden werden konnte. Die Abscheidung der Oenanthsäure von dem Aethyloxyd ist bekannt. Die Bildung der Oenanthsäure wird auf folgende Weise erklärt. 1 Atom Oelsäure besteht aus $70C + 132H + 5O$. Die Oenanthsäure besteht aus $14C + 26H + 2O$, was mit 5 multiplicirt $= 70C + 130H + 10O$ gibt. Hiernach scheint es zur Bildung von 5 Atomen Oenanthsäure aus 1 Atom Oelsäure nur der Wegnahme von 2 Atomen Wasserstoff und der Hinzufügung von 5 Atomen Sauerstoff zu bedürfen. Sie gehört also zu denen, die durch eine sehr begränzte Einwirkung der Salpetersäure hervorgebracht werden. Oenanthsäure.

3. *Korksäure.* 200 bis 300 Grammen wurden in einem Destillationsgefäss unter Kohobation mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure 12 Korksäure.

Digitized by Google

Stunden lang gekocht und dies 6 bis 7 Mal mit neuen Portionen von Salpetersäure wiederholt, die jedes Mal von der Oelsäure abgegossen und mit einander vermischt wurde. Als auf diese Weise $^4/_5$ von der Oelsäure verschwunden waren, wurde die Operation unterbrochen und die erhaltenen Lösungen in Salpetersäure verdunstet, bis $^1/_4$ davon noch übrig war; nach dem Erkalten und 12stündigen Stehen wurde dieses fast ganz erstarrt gefunden. Die Flüssigkeit wurde ausgedrückt, und das Abgesetzte ein Paar Mal mit kaltem Wasser abgespült. Die Mutterlauge und das Spülwasser enthalten mehrere neue Säuren, deren nachher erwähnt werden soll, und das Abgesetzte besteht aus Korksäure und einer neuen Säure, der Azelainsäure, nebst einem bloss mechanisch eingemengten eigenthümlichen, in Salpetersäure löslichen Oel.

Die Masse wurde in ihrer 20fachen Gewichtsmenge warmen Wassers aufgelöst und 12 Stunden lang in einer Temperatur von $+50^0$ bis $+60^0$ erhalten, um dem Oel Gelegenheit zu geben, sich abzuscheiden, worauf die Lösung davon getrennt wurde. Während dem Erkalten schoss die Korksäure und Azelainsäure an, und ein wenig Oel schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, was abgenommen wurde. Die beiden angeschlossenen Säuren wurden durch Aether getrennt, indem dieser in der 2 oder 3fachen Volummenge angewandt wurde. Der Aether löste alle Azelainsäure, aber auch nicht unbedeutend von der Korksäure auf. Der ungelöste Theil der Korksäure wurde darauf ein Paar Stunden lang mit seinem doppelten Gewicht Salpetersäure gekocht,

Digitized by Google

um die fremden Einmischungen, welche darin noch zurückgeblieben sein konnten, zu zerstören. Sie besass nun alle Eigenschaften der Korksäure, und 3 wohl übereinstimmende Analysen zeigten, dass sie die Zusammensetzung der Korksäure $= C^8H^{12}O^3 + \dot{H}$ hatte.

4. *Azelainsäure* ist in der Aetherlösung enthalten, die bei der Reinigung der vorhergehenden Säure erhalten wurde, aus der sie schwierig rein zu bekommen ist. Laurent liess den Aether wegdunsten, goss kalten Aether darauf und schied ihn wieder ab, sobald er ungefähr die Hälfte aufgelöst hatte. Dann liess er ihn verdunsten, goss ihn, wenn er $^1/_4$ und $^1/_5$ vom ersten Gewicht der Masse noch aufgelöst enthielt, ab und verdunstete ihn. Beim Erkalten wurde die Säure als eine krystallisirte opake Masse von mattem Bruch angeschossen erhalten. Sie ist leichter schmelzbar als die Korksäure und kann unverändert destillirt werden. Ihre Unterscheidungszeichen von dieser bestehen darin, dass ihr Ammoniaksalz durch Vermischung mit Chlorbarium, Chlorcalcium und Chlormagnesium keinen Niederschlag gibt, selbst wenn Alkohol zugesetzt wird, was aber mit dem korksauren Ammoniak stattfindet, welches auf Zusatz von Alkohol einen, im Anfange fast durchscheinenden Niederschlag des korksauren Erdsalzes bildet. Mit den Salzen von Blei, Silber und Quecksilber, gibt das azelainsaure Ammoniak weisse Niederschläge. Die krystallisirte Säure fand Laurent zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,7	5	55,5
Wasserstoff	8,1	18	8,1
Sauerstoff	36,2	5	36,4

21 *

$= C^5H^{16}O^4 + \dot{H}$. Laurent befürchtet jedoch, dass die von ihm analysirte Säure nicht bestimmt von Korksäure frei gewesen sei.

Pimelinsäure. 5. *Pimelinsäure.* Diese Säure ist in der sauren Mutterlauge enthalten, aus welcher die Korksäure und Azelainsäure angeschossen ist, so wie in dem Wasser, womit diese abgewaschen wurden, in welchem sie mit noch 3 anderen Säuren vermischt ist. Laurent nennt 2 davon *Adipinsäure* und *Lipinsäure*, und hat die dritte unbenannt gelassen. Um die Pimelinsäure zu erhalten, verdunstet man die vermischten Flüssigkeiten in mehreren Abschnitten und lässt sie krystallisiren. Zuerst schiesst Korksäure an. Darauf die Pimelinsäure, die man dem Ansehen nach wohl nicht von der Korksäure unterscheiden kann, die aber, wenn man mit einem zusammengeschmolzenen Glasrohr auf die Krystalle in der Flüssigkeit drückt, sich dadurch zu erkennen gibt, dass man sie als Sandkörner fühlt, während die Korksäure dem Glasrohr keinen Widerstand leistet, sondern sich wie Fett fühlt. Die Pimelinsäure schiesst langsam an, sie bedarf 3 Tage bis zur Beendigung ihres Anschiessens. Setzt man die Verdunstung zu weit fort, so bekommt man am Ende Adipinsäure. Um die körnig angeschossene Pimelinsäure frei von Korksäure zu bekommen, spült man die losen Schuppen der Korksäure mit kaltem Wasser ab, mit dem sie mechanisch weggeführt werden, worauf das davon etwa noch rückständige durch ein schnelles Abspülen mit kaltem Alkohol weggenommen wird. Der Alkohol löst nämlich die Schuppen der Korksäure sogleich auf, wirkt aber langsamer auf die Körner der Pimelin-

Digitized by Google

säure, die dann in kochendem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt wird.

Die Säure wird dann farblos erhalten, in Körnern von der Grösse eines Stecknadelknopfs, die sich unter dem Microscop aus Krystallen von unkenntlicher Form zusammengesetzt zeigen; sie schmeckt deutlicher sauer wie die Korksäure, verändert sich nicht in der Luft, schmilzt bei $+114^0$ und erstarrt zu einer undurchsichtigen Masse, welche aus strahligen Gruppen zusammengesetzt ist. Die Korksäure erstarrt dagegen in langen glänzenden Nadeln, die nach allen Richtungen gehen. Sie kann unverändert überdestillirt werden, ist leichtlöslich in kochendem Wasser und bedarf bei $+18^0$ zu ihrer Auflösung 35 Theile Wasser. Unter Beihülfe von Wärme wird sie von Alkohol, Aether und Schwefelsäure aufgelöst. Ihr Ammoniaksalz gibt mit den Salzen von Baryterde, Strontianerde, Zink und Mangan keine Niederschläge, aber mit den Salzen von Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxyd bildet es Niederschläge. Sie wurde zusammen gesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,52	7	52,96
Wasserstoff	7,50	12	7,42
Sauerstoff	39,98	4	39,62

Die Analyse ihres Barytsalzes zeigte, dass sie 1 Atom Wasser enthält $= C^7H^{10}O^3 + \dot{H}$.

6. *Adipinsäure*. Die Mutterlauge, aus welcher die Pimelinsäure angeschossen ist, enthält viele freie Salpetersäure, die in der Wärme nicht abgeraucht werden kann, weil die Masse davon geschwärzt wird. Man muss sie vorsichtig abrau- Adipinsäure.

Digitized by Google

chen und lange hinstellen, um das Anschiessen abzuwarten, bevor man aufs Neue abdunstet. Die Krystalle werden mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und dieses zu der Mutterlauge gegossen, die aufs Neue concentrirt wird, so lange sie Krystalle liefert. Am Ende bleibt ein Liquidum zurück, das von Salpetersäure und einer sehr leichtlöslichen Säure, welche Laurent nicht genauer zu untersuchen Gelegenheit gehabt hat, ausgemacht wird. Die erhaltenen Krystalle werden aufs Neue umkrystallisirt und lassen dann am Ende ein wenig mehr von der Mutterlauge. Bei ihrer Wiederauflösung in Wasser wird ein wenig mehr von demselben in Salpetersäure löslichen Oel abgeschieden, welches bei der Abscheidung der Korksäure erhalten wurde. Die umkrystallisirten Säuren sind braun. Aether löst sie in der Wärme auf mit Zurücklassung des Braunen. Man verdunstet die Hälfte des Aethers, giesst ihn dann von dem Angeschossenen ab und lässt den abgegossenen Aether besonders bis zur Trockne verdunsten. Beide Krystallmassen werden für sich in kochendem Alkohol aufgelöst, welche Lösungen, wenn man sie langsam an der Luft verdunsten lässt, Krystalle absetzen. Sie setzen dann theils Körner, theils lange Lamellen ab: die ersteren sind die Adipinsäure, die letzteren die Lipinsäure, und am Ende bleibt in der Lösung ein wenig von der nicht untersuchten Säure aufgelöst zurück. Man scheidet die verschiedenen Krystalle mechanisch und sucht durch wiederholte Umkrystallisirungen ihre chemische Trennung zu vollenden.

Die Adipinsäure krystallisirt in Warzen, die

oft nach oben zu platt sind, weil sie sich in der Oberfläche der Flüssigkeit absetzen, und bestehen aus strahlig zusammengefügten Krystallen. Sie ist schwierig farblos zu erhalten, und gleicht im Aeusseren der Pimelinsäure, die jedoch immer ohne den Stich ins Braune ist. Sie schmeckt weniger sauer, wie diese, schmilzt bei +130° und krystallisirt beim Erkalten in grossen, platten Nadeln. Sie kann unverändert überdestillirt werden. In kochendem Wasser ist sie leicht löslich, und sie scheint in kaltem Wasser leichtlöslicher zu sein, als die Pimelinsäure. Unter Beihülfe von Wärme ist sie auch leichtlöslich in Alkohol und Aether. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln und fällt nicht die Salze von Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Nickeloxyd, Cadmiumoxyd, Kupferoxyd und Bleioxyd. Der Umstand, dass sie die Blei- und Kupfer-Salze nicht fällt, unterscheidet sie chemisch von der Pimelinsäure, deren Salze damit Niederschläge geben. Mit Eisenoxydsalzen gibt sie einen ziegelrothen Niederschlag; mit Silbersalz einen weissen, der jedoch etwas in Wasser auflöslich ist. Die krystallisirte Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,77	6	49,78
Wasserstoff	6,88	10	6,77
Sauerstoff	43,35	4	43,45.

Nach der Analyse des Barytsalzes ist sie $=C^6H^8O^3+\dot{H}$. Laurent bemerkt, dass sie mit oxalsaurem Aethyloxyd gleich zusammengesetzt ist.

7. *Lipinsäure.* Laurent hat hier denselben Namen gegeben, welchen ich im Vorhergehenden

Digitized by Google

(S. 293) für eine andere Säure vorgeschlagen habe. Ich war da noch unbekannt mit Laurent's Arbeit, die mir erst während des Drucks dieses Jahresberichts zur Hand kam. Der Name einer der beiden Säuren muss natürlicherweise verändert werden. Die Bereitung ist so eben angeführt. Diese Säure unterscheidet sich von der vorhergehenden durch ihre länglichen, scharf zugespitzten Krystallblätter, die gewöhnlich zu Gruppen vereinigt sind, in deren Mitte sich eine etwas dickere Krystallmasse befindet. Sie schmilzt leicht, raucht dabei stark und erstickend, und erstarrt faserig, mit abgesetzten sublimirten Krystallen auf den erstarrten. In einer Retorte kann sie unverändert sublimirt werden in langen Nadeln, die Prismen mit rectangulärer Basis sind. Wenn aber die Hitze sehr langsam gesteigert wird, so verliert sie zuerst Wasser und sublimirt dann wasserfrei. Diese schmilzt erst zwischen $+140^0$ und $+145^0$. Die Lipinsäure ist leichter löslich in Wasser, als eine der vorhergehenden. Auch wird sie leicht von Alkohol und Aether aufgelöst, und krystallisirt am regelmässigsten aus Alkohol. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln. In den Lösungen der Salze von Baryterde, Strontianerde und Kalkerde bildet es nach einer Weile krystallische Niederschläge, aber es fällt nicht die Salze von Talkerde und Mangan. Die Salze von Eisen Kupfer und Silber werden dadurch gefällt.

Die Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	41,15	5	41,00
Wasserstoff	5,50	8	5,36
Sauerstoff	53,35	5	53,64

Digitized by Google

und ist $= C^5H^6O^4 + \dot{H}$. Der Wassergehalt ist jedoch nicht durch die Analyse eines Salzes bestimmt.

8. *Azoleinsäure* macht den Theil der Oelsäure aus, welcher bei der Bereitung der vorhergehenden in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit in der Salpetersäure ungelöst zurückblieb. Während der Destillation wird sie zersetzt und sie lässt sich nicht auf diese Weise reinigen. Zur Reinigung wurde sie mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, wodurch azoleinsaures Aethyloxyd gebildet wurde; aber auch dieses erträgt keine fortgesetzte Temperatur, ohne geschwärzt zu werden, und zersetzt sich, gleichwie die Säure allein. Als $\frac{1}{5}$ der Aethyloxydverbindung übergegangen war, wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol zersetzt, woraus die Säure durch Salzsäure gefällt und dann mit Wasser gewaschen wurde. Sie bildet eine ölähnliche Flüssigkeit, die nicht genauer beschrieben worden ist. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus: Azoleinsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	63,68	13	63,86
Wasserstoff	10,71	26	10,30
Sauerstoff	25,61	4	25,84.

Darnach wird die Zusammensetzung zu $C^{13}H^{24}O^3 + H$ gegeben. Ueber die Sättigungscapacität sind keine Versuche angestellt worden.

Wir haben hier also auf einmal 5 neue Säuren. Obgleich man jedoch wünschen könnte, dass bei der Bestimmung ihrer Zusammensetzung, besonders ihrer Sättigungscapacität, mit strengerer Prüfung zu Werke gegangen sei, so muss man

doch mit Recht die Ueberlegung und Beharrlichkeit rühmen, so viele in so geringem Grade sich von einander unterscheidende Körper unterschieden zu haben. Da es immer interessant ist, über die Hervorbringung dieser Säuren aus der Oelsäure nachzudenken, so stelle ich hier zur Vergleichung die Formeln ihrer von Laurent gefundenen Zusammensetzung zusammen. Dass die Elaïdinsäure ein höherer Oxydationsgrad des Radicals der Oelsäure ist, wurde schon vorhin erwähnt; alle die übrigen sind dadurch entstanden, dass das Elaïdinradical unter grossem Verlust von Wasserstoff in andere Radicale von weniger zahlreichen Atomen zerfallen ist.

Lipinsäure	$C^5H^6 + 4O$
Azelainsäure	$C^5H^{16} + 4O$
Adipinsäure	$C^6H^8 + 3O$
Pimelinsäure	$C^7H^{10} + 3O$
Korksäure	$C^8H^{12} + 3O$
Azoleinsäure	$C^{13}H^{24} + 3O$
Oenanthsäure	$C^{14}H^{26} + 2O$.

Laurent führt ausser der bereits bemerkten Gleichheit in der Zusammensetzung zwischen der Adipinsäure und dem oxalsauren Aethyloxyd an, dass Korksäure und adipinsaures Methyloxyd, und Pimelinsäure und brenzweinsaures Methyloxyd dieselbe procentische Zusammensetzung haben.

Oenanthsäure im Brantwein.

Die Oenanthsäure ist von Mulder *) in dem Brantwein und in dem, bei der Brantweinbereitung erhaltenen Fuselöl gefunden worden.

Aus dem Brantweinfuselöl bekommt man sie, wenn dasselbe in einer concentrirten Lauge von

*) Poggend. Ann. XLI, 587.

Digitized by Google

Kalihydrat aufgelöst wird. Die klare Lösung wird abgegossen, darauf mit Wasser verdünnt und destillirt, so lange noch etwas Oel mit den Wasserdämpfen übergeht. Von diesem Oel werde ich bei den flüchtigen Oelen in dem Artikel Fuselöl besonders reden.

Uebersättigt man die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit, die von oenanthsaurem und kohlensaurem Natron ausgemacht wird und ausserdem eine kleine Portion Kupferoxyd aus dem Fuselöl enthält, mit verdünnter Schwefelsäure, so schwimmt die Oenanthsäure in Gestalt eines Oels auf der Flüssigkeit. Mulder bringt diese Säure in die Klasse der fetten Säuren, denen sie in Betreff ihrer Eigenschaften auch wohl am meisten gleicht. Durch viele Analysen, sowohl der Säure, wie auch mehrerer von ihren Salzen, hat er gefunden, dass sie vollkommen die von Liebig und Pelouze für diese Säure gefundene Zusammensetzung $= C^{14}H^{26}O^{2}$ hat.

Dieser ölähnliche Körper ist $= {}^{14}_{26}\dot{O}e + 2\dot{H}$, d. h. er enthält die Säure mit 2 Atomen Wasser verbunden. Er ist farblos, klar, und hat bei $+ 12^{0}$ ein specif. Gewicht von 0,881.

Wird er in Alkohol aufgelöst und die Lösung schnell verdunstet, so setzt der Alkohol eine butterähnliche Masse ab, welche nach Mulder die Säure mit nur 1 Atom Wasser verbunden ist. Mulder hat die Güte gehabt, mir von den Praeparaten, die er durch die Zersetzung des Fuselöls erhalten hat, Proben mitzutheilen. Nach dem Ansehen dieser Körper kann die Vermuthung gerechtfertigt werden, dass er nichts anderes ist, als das Gemisch der flüssigen Säure mit 2 Atomen

Digitized by Google

Wasser und wasserfreie Säure in feinen krystallisirten Theilen.

Wird die Lösung in Alkohol der langsamen Verdunstung in einem hohen cylindrischen Glas überlassen, so setzt sie wasserfreie Säure in Krystallen auf dem Boden ab, und auf der Oberfläche schwimmt ein Oel, welches unverändert zu sein scheint.

Erhitzt man das ölartige Hydrat, so geht Wasser weg und wasserfreie Säure bleibt zurück. Auch Chlorcalcium nimmt das Wasser daraus weg und bildet wasserfreie Säure und feuchtes Chlorcalcium. Bringt man geschmolzene, wasserfreie Säure in die flüssige Verbindung, so theilt sie sich in Wasser und krystallisirte Säure.

Diese Säure theilt die Eigenschaft der fetten Säuren, mit Basen schwierig zu neutralen Verbindungen vereinigt zu werden. Wasser zersetzt sie sogleich in saure Salze und scheidet einen Theil der Base als Hydrat ab, indem sie dabei Salze von vielen Sättigungsgraden hervorzubringen scheint. Mulder analysirte ein Silbersalz und ein Kupfersalz, die mit 2 Atomen Basis und 5 Atomen Säure übereinstimmten, ein anderes Silbersalz schien aus 2 Atomen Basis und 3 Atomen Säure zu bestehen, ein Bleisalz bestand aus 1 Atom Basis und 2 Atomen Säure. — Eine Auflösung der sublimirten Säure in Alkohol fällte aus salpetersaurem Silberoxyd ein Salz, welches aus 1 Atom Basis und 7 Atomen Säure bestand.

Wird Fuselöl, ohne vorhergegangene Destillation mit Wasser, erhitzt, so geht gegen das Ende das Bihydrat der Oenanthsäure über, und, wenn dieses sich zu zeigen aufhört, so sublimirt ein festerer Körper, welchen Mulder aus 2 Atomen

Digitized by Google

Säure und 1 Atom Wasser bestehend fand. Am Ende kommt wasserfreie Säure.

E. Simon *) hat in der Wurzel von Veratrum album eine neue vegetabilische Salzbasis gefunden. Ihre Ausscheidung geschicht auf folgende Weise: das Alkoholextract der Wurzel wird mehrere Male mit einem salzsäurehaltigen Wasser ausgekocht. Die vermischten Lösungen werden mit kohlensaurem Natron, welches frei von Schwefelsäure sein muss, gefällt. Der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Veratrin und der neuen Salzbasis enthält, wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, und darauf der Alkohol, jedoch nicht vollständig, abdestillirt, worauf die Masse während dem Erkalten krystallinisch erstarrt; dann presst man daraus den Alkohol, welcher hauptsächlich Veratrin enthält, befeuchtet den Rückstand wieder mit Spiritus und presst ihn auf's Neue, worauf derselbe die neue Basis ziemlich rein ist. Die Alkohollösungen enthalten beide Basen. Auf folgende Weise werden sie leicht von einander getrennt: Die Lösung wird bis zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, worin er sich auflöst, aber beim Erkalten der Lösung fällt das schwefelsaure Salz der neuen Basis nieder. Wenn nicht alles dabei aufgelöst wird, so giesst man die erkaltete Lauge wieder auf das Ungelöste und kocht, so lange auf diese Weise etwas aufzulösen und wieder abzusetzen übrig ist. Das Veratrinsalz bleibt in der Auflösung zurück. Das gefällte schwefelsaure Salz wird durch Kochen mit koh-

Pflanzenbasen. Neue Pflanzenbase. Jervin.

*) Poggend. Ann. XLI, 569.

Digitized by Google

lensaurem Natron zersetzt, wobei die Base ungelöst bleibt. Sie hat nach der spanischen Benennung des Gifts dieser Wurzel den Namen *Jervin* erhalten. Ihre Eigenschaften sind: Sie krystallisirt aus ihrer Lösung in Alkohol. Der Geschmack ist nicht angegeben. Mit Schwefelsäure Salpetersäure und Salzsäure bildet sie in kaltem Wasser schwerlösliche, aber in kochendem Wasser und in Alkohol löslichere Salze. Das schwefelsaure Salz ist das schwerlöslichste. Freie Säure vermehrt nicht die Löslichkeit. Mit Phosphorsäure und Essigsäure bildet das Jervin lösliche Salze, aus welchen es durch die drei vorhergehenden Säuren gefällt wird.

Bereitung des Aconitins.

Das Aconitin, welches in England als wirksames Mittel gegen den Gesichtsschmerz, äusserlich in Gestalt von Salbe, in Ruf gekommen ist, wird daselbst nach Morson *) auf folgende Weise bereitet: das Alkoholextract wird mit Wasser und Schwefelsäure behandelt und die filtrirte Lösung mit kaustischem Ammoniak, in sehr geringem Ueberschuss zugesetzt, gefällt. Das gefällte Aconitin wird in Aether gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, worauf es nach Verdunstung des Aethers rein zurückbleibt. Wärme darf bei dieser Operation gar nicht angewandt werden.

Berthemot **) befolgt eine beinahe gleiche Extractionsmethode, aber er fällt die saure Flüssigkeit, die mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Alkoholextract erhalten wird, mit Kalkerdehydrat, und kocht den erhaltenen Niederschlag nach dem

*) Poggend. Ann. XLII, 175.

**) Pharmac. Centralblatt, 1837, 733.

Waschen, mit Alkohol aus. Dieser wird wieder abdestillirt, das Aconitin aufs Neue in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle entfärbt und mit Ammoniak ausgefällt, wobei es jedoch immer mit dem vermischt erhalten werden muss, was die saure Flüssigkeit aus der Kohle ausgezogen haben kann. In dieser Beziehung ist die englische Methode besser.

Richter *) hat folgende Methode zur Bereitung des Atropins angegeben: die Belladonnawurzel wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung mit guter Hefe drei Tage lang bei + 20° bis + 25° stehen gelassen und, nachdem die Gährung vor sich gegangen ist, filtrirt. Wird sie beim Aufkochen getrübt, so filtrirt man sie noch ein Mal, und verdunstet sie dann im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Honigs. Darauf setzt man für jedes angewandte Pfund der Wurzeln eine Unze Ammoniak und 1/2 Unze Alkohol von 0,833 hinzu, womit die Masse in einem verschlossenen Gefäss sehr wohl umgeschüttelt und zur wechselseitigen Einwirkung 24 Stunden lang stehen gelassen wird. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Consistenz eines Extracts abdestillirt, dieses Extract in Alkohol von 0,833 gelöst und mit so viel höchst concentrirtem Ammoniak vermischt, dass es den Geruch desselben bekommt. Diese Lösung wird mit Aether vermischt, welcher daraus eine zähe, extractähnliche Masse fällt, die man abscheidet, und darauf aus der nun fast farblosen Flüssigkeit den Alkohol und Aether abdestillirt. Behandelt man Atropin.

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 29.

Digitized by Google

den Rückstand, welcher atropasaures Atropin ist, mit kaustischem Ammoniak, so zieht dieses daraus die Atropasäure und lässt das Atropin zurück, welches mit wenigem, ammoniakhaltigen Wasser gewaschen, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, und dann aus der farblosen Auflösung mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

Die ammoniakalische Lösung in Wasser enthält atropasaures Ammoniak, sie wird zur Austreibung des Ammoniaks mit Kalihydrat vermischt, verdunstet, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, mit Thierkohle entfärbt, zur Trockne verdunstet, die Masse mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, verdunstet und krystallisiren gelassen; die Säure schiesst dann in langen, spitzen Krystallen an. Sie lässt sich unverändert sublimiren und gleicht also der Benzoësäure, fällt aber nicht, wie diese, die Eisenoxydsalze.

Aus der zur Entfärbung angewandten Kohle zieht kochender Alkohol die ins Blaue schillernde Substanz, von der man nicht bestimmt weiss, ob sie Aesculin oder eine durch die Zersetzung des Atropins gebildete Substanz ist.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker, Verbindung desselben mit Basen.

Ich führte oben S. 279, an, dass der Traubenzucker durch Basen zersetzt werde, der Rohrzucker dagegen sich damit verbinde. — Dieses Verhalten ist durchaus nicht neu. Bereits im Jahre 1813 stellte ich bei den Versuchen über die Analyse des Zuckers seine Verbindung mit Bleioxyd dar, und zeigte, dass 1 Atom von letzterem aus dem krystallisirten Zucker 1 Atom Wasser austreibt, und dass der Sauerstoff des Zuckers sich zu dem des Oxyds wie 5 : 1 verhalte. Spä-

Digitized by Google

ter ist dies nicht wieder der Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen gewesen. Neuerlich hat Hunton *) diesen Gegenstand verfolgt. Er fand, dass wenn man eine concentrirte Lösung von Rohrzucker mit mehr Kalkerdehydrat, als sie auflösen kann, digerirt, die filtrirte Lösung mit Alkohol fällt und den Niederschlag mit Alkohol wäscht, man ein Kalkerde-Saccharat bekommt, welches aus 2 Atomen Kalkerde, 1 Atom Zucker und 3 Atomen Wasser besteht $= \dot{C}a^2 C^{12} H^{20} O^{10} + 3\dot{H}$.

Wird diese Verbindung in Wasser aufgelöst und mit Kupferoxydhydrat digerirt, so färbt sich die Lösung blau und lässt nach dem Eintrocknen (im luftleeren Raum) einen blauen, krystallinischen, an der Luft unveränderlichen Körper, der aus 1 Atom Kupferoxyd vereinigt mit der vorhergehenden Verbindung besteht $= \dot{C}a^2 \dot{C}u + C^{12} H^{20} O^{10} + 3\dot{H}$.

In Wasser aufgelöst verträgt sie das Kochen in einem Gefäss von breiter Fläche, ohne dass Kupferoxydul gefällt wird; aber in einem schmalen Gefäss, z. B. in einem Glasrohr, bildet sich etwas Oxydul und, bei Zusatz von freiem Zucker, bildet es sich in Menge.

Entsprechende basische Verbindungen werden auch gebildet, wenn man gefälltes Bleioxyd und Eisenoxydul mit der Auflösung des Kalksaccharats digerirt. Das Hydrat des Eisenoxyds wird zu Oxydul reducirt und liefert dann die Oxydulverbindung. Sie sind beide löslich und enthalten 2 Atome Kalkerde und 1 Atom Metalloxyd auf 1

*) L. and. E. Phil. Mag. XI, 152.

Digitized by Google

Atom Zucker. Die Lösung der Bleiverbindung ist blassgelb. Die Lösung der Eisenoxydulverbindung setzt, so wohl in offenen, als in verschlossenen Gefässen, ein Doppelcarbonat von Kalkerde und Eisenoxydul ab.

Kali, Natron, Baryterde und Strontianerde bilden entsprechende Verbindungen von einfachen und doppelten Saccharaten.

Als der Zucker mit Wasser und Kupferoxydhydrat zuerst in der Kälte und darauf im gelinden und kurzem Kochen behandelt wurde, löste sich in dem Zucker nichts auf, aber die blaue Farbe des Hydrats erhielt sich, zum Beweis, dass es nicht, wie sonst, beim Kochen sein Wasser verlor, ungeachtet, der Kochpunkt der Zuckerlösung höher ist, als der des Wassers. In dem Zucker fand sich keine Spur von Kupfer aufgelöst. Aber Hunton vergass zu versuchen, ob nicht Zucker in der blauen Kupferverbindung war, was wahrscheinlich der Fall gewesen ist. Durch anhaltendes Kochen wurde das Oxydhydrat langsam zu Oxydulhydrat reducirt, welches vielleicht ebenfalls Zucker, oder die Producte von seiner Zerstörung chemisch verbunden enthielt.

Die nun angeführten Versuche veranlassen eine sehr wichtige Frage in Betreff des Atomgewichts vom Zucker. Auf den Grund meiner Versuche, wobei 1 Atom Wasser gegen 2 Atome Bleioxyd ausgetauscht wurde, haben wir angenommen, dass der Zucker aus $C^{12}H^{20}O^{10}$ bestehe, und dass dies 1 Atom Zucker sei. Aber von jenen 2 Verbindungen kann die eine sehr wohl ein Bisaccharat von Wasser, und die andere ein Saccharat von Bleioxyd sein. Hunton's Analyse der löslichen Kalkerde-

verbindung und auch meine Analyse des unlöslichen Bleioxydsaccharats zeigten Ca $C^6H^{10}O^5$ und Pb $C^6H^{10}O^5$, und dazu addirt sich in den basischeren Verbindungen, wie es mit elektronegativen Körpern, die 5 Atome Sauerstoff enthalten, gewöhnlich ist, noch ½ Atom Basis = 3 Basis + 2 elektronegativer Körper. Die Verbindung $C^{12}H^{20}O^{10}$ kann schwerlich ein zusammengesetzter Körper der ersten Ordnung sein, aber die Verbindung $C^6H^{10}O^5 = C^3H^5 + 5O$ kann es sein und bietet die wahrscheinliche Ansicht dar, dass der Zucker, gleich einem grossen Theil anderer Pflanzenstoffe, das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals ist. Die Frage ist, wie man sieht, von dem grössten theoretischen Interesse; aber sie zu entscheiden, ist schwieriger, als man glaubt; denn man kann die angeführten Verbindungen mit Bleioxyd und Kalkerde für basische erklären, und was hier basisch oder neutral ist, kann nur die Kenntniss von dem Gewicht des Zuckeratoms entscheiden, wodurch der Beweis in einem Cirkel geführt wird. Wahrscheinlich wird es nur auf indirectem Wege möglich, aus der Masse zukünftig gesammelter Erfahrungen völlige Sicherheit zu erlangen. Inzwischen ist die Wahrscheinlichkeit für die letztere Ansicht gross.

Zusammensetzung der Stärke.

Payen *) hat eine Arbeit über die Zusammensetzung der Stärke ausgeführt, die, wenn sie auch in Betreff dieser Substanz uns keine veränderte Kenntniss verschafft, doch auf eine ausgezeichnete Weise bestätigt, was wir bereits zu wissen glaubten. Bekanntlich waren **Guerin-Vary** und **Payen**

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 224.

über die Natur der Stärke in einen wissenschaftlichen Streit gerathen. Der Erstere, verleitet durch Raspail's Ansichten über die Stärke, wornach sie aus mit einem Liquidum gefüllten Kügelchen bestehen sollte, glaubte die Stärke in mehrere Bestandtheile von verschiedener Zusammensetzung, die von den analytischen Resultaten Anderer abwich, zerlegt zu haben. Payen hat den Irrthum dabei nachgewiesen und kommt zuletzt auf die Analyse der Stärke. Ich habe bereits in dem vorigen Jahresberichte, S. 268—271, die Streitfragen zusammengestellt und komme nun zu den Einzelheiten von Payen's analytischen Versuchen. Er hat die Stärke von allen Trocknungsgraden analysirt, von $+ 75^0$ bis zu der hohen Temperatur, in welcher die Stärke durch Rösten in Wasser löslich, und in das in Frankreich sogenannte *Leïocomme* verwandelt wird, die er durch Alkohol von brenzlichen Producten befreiete; auch hat er die Stärke untersucht von Kartoffeln, Waitzen, Pastinaken, Maranta arundinacea (Arrowroot), so wie auch die in verdünnter Schwefelsäure aufgelöste und daraus durch Alkohol gefällte Stärke, nach dem Trocknen bei $+ 145^0$, wobei sie ohne Veränderung in ihren Bestandtheilen, mit Bestimmtheit alles Wasser verlor. In allen diesen Fällen fand sie Payen aus $C^{12}H^{20}O^{10}$ bestehend, d. h. isomerisch mit wasserfreiem Zucker.

Für das Atomgewicht der Stärke war es nöthig, die Zusammensetzung ihrer Verbindung mit Bleioxyd zu kennen. Zur Bereitung dieser Verbindung hat er folgende Vorschrift gegeben: Man löst 10 Grammen Stärke in 1200 Grammen kochenden Wassers auf, filtrirt die Lösung kochend heiss, bringt sie

wieder auf + 100°, setzt 18 Grammen concentrirten kaustischen Ammoniaks hinzu, verdünnt mit 40 Grammen Wassers und tropft in dieselbe eine kochende Lösung von 30 Grammen neutralen essigsauren Bleioxyds in 200 Grammen Wassers, die mit 5 Grammen kaustischen Ammoniaks versetzt worden ist. Das zu dem Versuch angewandte Ammoniak muss absolut frei von kohlensaurem Ammoniak sein. Die Vermischung geschieht in einem Gefäss, welches verschlossen werden kann. Das Bleiamylat fällt und sinkt zu Boden. Das klare Liquidum wird mit einem Heber abgenommen, die Flasche wieder mit kochendem Wasser gefüllt, welches, nachdem es sich geklärt hat, abgeschieden und noch 3 oder 4 Mal durch neues kochendes Wasser ersetzt wird. Nachdem dies letztere abgegossen worden, presst man den Niederschlag schnell zwischen Löschpapier und trocknet ihn im luftleeren Raum über Kalihydrat. (Schwefelsäure dürfte mit gleichem Nutzen angewandt werden können, wenn die Luftpumpe dicht hält). Dieses Bleioxydamylat, getrocknet bei + 100° und analysirt durch Verbrennung der Stärke, bestand aus 2 Atomen Bleioxyd und 1 Atom Stärke.

Das Stärkegummi, Dextrin, demselben analy- **Dextrin.**
tischen Verfahren unterworfen, war mit der Stärke isomerisch und hatte ganz dieselbe Sättigungscapacität.

Hier haben wir dasselbe Sättigungsverhältniss, wie bei dem Zucker, wiedergefunden, und werden natürlicherweise davon zu derselben Vermuthung geführt, dass die richtige Zusammensetzung nicht $2\dot{Pb} + C^{12}H^{20}O^{10}$, sondern $\dot{Pb} + C^{6}H^{10}O^{5}$ ist.

Digitized by Google

Payen fand ferner, dass, sowohl das Amylat als auch das Dextrinat von Bleioxyd bis zu + 180° erhitzt und in dieser Temperatur erhalten sich schwach gelblich färben und auf 2 Atome Bleioxyd 1 Atom Wasser verlieren, welches sie in Berührung mit Wasser wieder aufnehmen. Hierdurch wurde **Payen** zu dem Schluss geführt, dass die Zusammensetzung beider eigentlich $C^{12}H^{18}O^{9}$ sei. Wenn dieses Verhalten richtig beobachtet ist, so gehört es offenbar zu derselben Klasse von Erscheinungen, die sich bei den Salzen der Citronensäure, Weinsäure und verschiedenen anderen Säuren zeigen, dass sie nemlich bei einer höheren Temperatur eine bestimmte Menge Wassers abgeben, welches bei einer anderen wieder aufgenommen werden kann, wovon bereits S. 264 auf Veranlassung von **Liebig's** und **Dumas's** Versuchen die Rede war. **Mulder** hat mir privatim mitgetheilt, dass er diese Versuche mit dem Resultat wiederholt habe, dass kein Wasser abgeschieden und wieder aufgenommen werde, sondern, dass wenn bei einer Temperatur über + 180° sich etwas Wasser zeige, die Stärke dabei eine fortfahrende Veränderung erleide und durch Wasser nicht wieder hergestellt werde.

Moosstärke. **Payen***) hat hierauf die Analyse der Moosstärke vorgenommen. Er erhielt sie auf folgende Weise rein: Das isländische Moos wurde getrocknet und zu Pulver zerstossen, dann ausgezogen zuerst mit Aether, hierauf mit Alkohol von 0,833, darauf mit Alkohol von 0,90, hierauf mit kaltem Wasser, dann mit einer höchst verdünnten kal-

*) L'Institut, № 206, p. 128. und № 206, p. 145.

ten Auflösung von kohlensaurem Natron und zuletzt mit Wasser, dem $1/_{100}$ Salzsäure zugemischt war, welches dann mit reinem Wasser wieder ausgewaschen wurde. Durch Kochen des Rückstandes mit Wasser bekommt man eine farblose Auflösung der Moosstärke, die nach dem Verdunsten zur Trockne einen farblosen, durchscheinenden, in noch etwas wasserhaltigem Zustande biegsamen Körper liefert, welcher nach der Analyse absolut dieselbe Zusammensetzung besass, wie die Stärke, wodurch sich also das von Guerin-Vary angegebene Resultat $= C^5H^{11}O^5$ ebenfalls als unrichtig herausgestellt hat. Durch nachherige Untersuchungen hat er gefunden, dass das isländische Moos, neben der Moosstärke, so wohl gewöhnliche Stärke als auch Inulin enthält. Das letztere bekommt man leicht rein, wenn die Moosstärke durch Diastas in Dextrin und Zucker verwandelt wird, worauf das Inulin durch Verdunstung niederfällt, im Fall es sich nicht schon bei der Zuckerbildung abgeschieden hat.

Inulin, Pflanzenschleim aus den Samen von Pyrus Cydonia und Sphaerococcus crispus.

Mulder*) hat die Moosstärke, das Inulin, den Pflanzenschleim aus den Kernen von Pyrus Cydonia und die gelatinöse Substanz aus Sphaeroccocus crispus (Carageén) analysirt und für alle dieselbe procentische Zusammensetzung gefunden, welche die Stärke hat. Durch Versuche über ihre Verbindungen mit Basen bleibt noch übrig zu bestimmen, ob sie auch dasselbe Atomgewicht haben.

Pflanzenleim und Eiweiss.

Boussingault**) hat seine Versuche über die Bestimmung des relativen Werths der vegetabili-

*) Privatim mitgetheilt.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 301.

schen Futterkräuter nach dem Gehalt an Stickstoff, welchen sie bei der Verbrennung liefern (Jahresb. 1838, S. 272), fortgesetzt. Um dieser Vergleichung einen ferneren Grund zu geben, analysirte er den Pflanzenleim und das Pflanzeneiweis von Neuem. Der Pflanzenleim wurde in mehreren ungleichen Graden der Reinheit analysirt: 1) so wie er durch Kneten des Mehls mit Wasser bis zur Auswaschung der Stärke erhalten wird, oder der rohe Pflanzenleim; 2) nach dem Auflösen des rohen Pflanzenleims in Alkohol und Ausfällen mit Wasser, und 3) nach dem Auflösen des vorhergehenden Pflanzenleims in Essigsäure und Ausfällen mit kohlensaurem Ammoniak, wobei das Mucin grösstentheils abgeschieden wird. Des Mucins erwähnte er jedoch mit keiner Sylbe und scheint mit dessen Existenz unbekannt zu sein. Die drei Zustände des Pflanzenleims unterscheiden sich von einander dadurch, dass in dem ersten der Pflanzenleim mit Eiweiss und Mucin vermischt, in dem zweiten mit Mucin, und in dem dritten allein oder mit einer kleinen Menge Mucin verunreinigt ist. Das Eiweiss schied er durch Coaguliren in der Wärme aus dem geklärten Wasser, woraus sich die Stärke abgesetzt hatte, aus.

Das Resultat der Analysen des Gluten's in den drei ungleichen Zuständen und des Eiweisses war:

	Gluten			Eiweiss
	1	2	3	
Kohlenstoff	53,5	54,2	52,3	52,7
Wasserstoff	7,0	7,5	6,5	6,9
Stickstoff	15,0	13,9	18,9	18,4
Sauerstoff	24,5	24,4	22,3	22,0.

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen, die er nicht in relativen Atomen zu berechnen beabsichtigte, folgt, dass Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss gleiche procentische Zusammensetzung haben, und dass das Mucin, welches seiner Aufmerksamkeit entgangen ist, und in seiner Zusammensetzung auch Stickstoff enthält, weniger reichhaltig an diesem Element ist, weil № 2, worin es nach der Abscheidung des Eiweisses in der grössten Menge enthalten ist, ¼ Stickstoff weniger enthält, als der reine Pflanzenleim oder das reine Eiweiss. Bei den Versuchen, aus dem Stickstoff die Menge von Pflanzenleim und Eiweiss in dem Mehl zu berechnen, die er auf die Weise anstellte, dass er aus einem Theil des Mehls den Stickstoffgehalt bestimmte und aus einem anderen Theil die Menge von ausgezogenem Pflanzenleim und Eiweiss, fand er, dass sie von dem richtigen Verhältniss auf eine solche Weise abwich, als wenn ihm durch Auflösung in Wasser ein stickstoffhaltiger Körper entgangen wäre (das Mucin wird nemlich nach de Saussure in 25 Theilen Wasser aufgelöst). Der Stickstoff entsprach dabei 14,4 rohen Pflanzenleims, aber er bekam nicht mehr, als 12,6, heraus. Es ist wirklich schade, dass ihm dieser Umstand bei der mühsamen und interessanten Untersuchung entgangen ist. Auf diese Weise hat er nicht weniger, als 25 Mehlsorten von verschiedenen Waitzenarten, die auf ungleichen Stellen und in verschiedenen Klimaten in verschieden guter Erde gewachsen waren, verbrannt und darin den Stickstoffgehalt bestimmt. Ich halte es nicht für nöthig, die speciellen Resultate hier anzuführen, sondern bemerke nur,

Digitized by Google

dass die Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile von 15 und darunter bis zu 33⅓ Procent variiren kann, nicht nur in ungleichen Sorten von Waitzenmehl, sondern auch in ein und derselben Waitzenart, je nachdem er auf magerem oder auf wohlgedüngtem Boden gewachsen ist, und dass der Gehalt an diesen Stoffen in dem Winterwaitzen geringer ist, als in dem Sommerwaitzen. — Diesen Unterschied in den Bestandtheilen sucht der Landwirth auf anderem Wege durch Bestimmung des ungleichen Gewichts, welches der Same bei gleichem Volum hat, zu ermitteln.

Emulsin. Das Eiweiss in den Mandeln ist von Liebig und Wöhler, die es Emulsin nennen, untersucht worden. (Man sehe weiter unten die Bildung des Bittermandelöls aus Amygdalin).

Vermögen der fetten Oele, arsenige Säure und Arseniksäure aufzulösen. Der Verein studirender Pharmaceuten in München hatte als Gegenstand einer Preisfrage die Untersuchung der Löslichkeit der arsenigen Säure und der Arseniksäure in fetten Oelen und Fetten im Allgemeinen bestimmt. Diese Frage ist von Heimpel*) und von v. Grundner**) bearbeitet worden, die beide den Preis erhielten. Durch diese Versuche wurde nachgewiesen, dass Oele und geschmolzenes Fett, wenn sie längere Zeit mit arseniger Säure und Arseniksäure in Berührung gelassen werden, kleine Mengen von diesen Säuren auflösen, wobei die Ranzigkeit und die mehr oder weniger völlige Abwesenheit von Wasser das Resultat nicht zu ändern scheint. Das Ricinusöl hat von allen fetten Oelen das grösste

*) Buchn. Repert. Z. R. XII, 1 .

**) Buchn. Repert. Z, R. XI, 289.

Digitized by Google

Lösungsvermögen; aber auch Oele und Fette, wenn sie vorher bis zum Kochpunkt erhitzt worden sind, üben dasselbe Lösungsvermögen, wie Ricinusöl, aus. Die Arseniksäure hat auf die Zusammensetzung der Oele einigen Einfluss in der Kälte, aber noch mehr in der Wärme, wobei sie eine partielle Reduction erleidet, so dass das Oel sowohl arsenige Säure, wie auch Arseniksäure enthält. Durch Behandlung mit arseniger Säure werden die äusseren Eigenschaften weder kalt noch warm verändert, es wird kein Arsenikwasserstoffgas gebildet, und die aufgenommenen Säuren können mit Wasser wieder ausgekocht werden. Die Resultate, mit einander verglichen finden, sich in folgender Tabelle aufgestellt:

Fettarten.	Arsenige Säure.			Arseniksäure.		
	1000 Th. Oel lösen kalt auf. H.	1000 Th. Oel lösen im Kochen auf. H.	1000 Th. lösen fast kochend auf. G.	1000 Th. Fett lösen kalt auf. H.	1000 Th. Fett lösen kochendheiss auf. H.	1000 Th. Fett lösen kochendheiss auf. G.
Talg	0,690					
Menschenfett .	0,770					
Schweineschmalz	0,744	1,753	0,310	0,1357	0,2081	1,187
Leinöl . . .	0,664					
Mohnöl . . .	0,637	1,672	0,350	0,1295	0,2066	27,079
Baumöl . . .	0,690		0,045	0,1325		0,997
Buchöl . . .	0,637	1,692		0,1295	0,2066	
Rüböl . . .	0,717	1,699				
Elaïn . . .	0,611					
Ricinusöl . .	1,327		9,237	0,1603		34,333
Butter . . .			1,045			1,988.

Die Zahlenresultate dieser Versuche weichen wesentlich von einander ab und zeigen, dass es eben so unsicher ist, eine gesättigte Lösung der

Digitized by Google

arsenigen Säure in Oel zu erhalten, wie in Wasser. Da keine Temperatur bei der Bildung der kochenden Lösung angeführt worden ist, so lässt sich aus der grossen Ungleichheit in ihren Resultate für höhere Temperatur nichts schliessen.

Fettes Oel von Théa oder Camellia.

R. D. Thomson*) hat ein Oel aus China beschrieben, welches durch seine Eigenschaften als vortreffliches Brennöl ausgezeichnet ist. Man glaubt, dass es von Théa oder Camellia abstamme. Es ist klar, strohgelb, geruchlos, erstarrt erst unter $+3^0$, hat ein specif. Gewicht von 0,927, und löst sich nicht in Alkohol und wenig in Aether. Es enthält ¾ Elaïn und ¼ Stearin, und besteht in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	78,619
Wasserstoff	11,527
Sauerstoff	9,854.

Bereitung der flüchtigen Oele.

Soubeiran**) hat über die Anwendung des Kochsalzes bei der Destillation flüchtiger Oele mit Wasser einige Versuche angestellt. Bei der Rectification des Terpenthinöls fand er, dass dadurch die Menge des Oels gegen die des Wassers in dem condensirten mehr als verdoppelt wurde; mit blossem Wasser wurde dieses mit dem Oel, nach dem Gesetz der Tension für ihre Gase, in dem Gewichtsverhältniss = 3 : 2 verdichtet, aber mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz wurde es umgekehrt = 2 : 3. Aus einer gewissen Menge Zimmtrinde wurden bei Anwendung von reinem Wasser 103 Theile, und bei Anwendung eines mit Kochsalz gesättigten Wassers 113 Theile Oel

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 409.

**) Journ. de Pharmacie, XXIII, 537.

Digitized by Google

erhalten. Dagegen wurde bei der Destillation des Cubebenöls von einer bestimmten Menge ⅓ mehr erhalten, wenn reines Wasser angewendet wurde, als wenn das Wasser mit Kochsalz gesättigt war.

Terpenthinöl mit Bleiessig.

Müller hat beobachtet, dass rohes Terpenthinöl, mit Bleiessig geschüttelt, Bleioxyd aufnimmt und sich gelbroth färbt. Brandes *) hat hierüber verschiedene Versuche angestellt, woraus hervorgeht, dass dies von einer in dem rohen Oel enthaltenen Substanz herrührt, die nicht in dem rectificirten vorkommt, von der aber durch die Luftabsorption eine kleine Menge in dem rectificirten gebildet wird, so dass altes rectificirtes Terpenthinöl beim Schütteln damit gelb wird. Es glückte Brandes nicht, diese Substanz zu isoliren, denn er fand, dass, wenn rohes Terpenthinöl destillirt wird, diese Eigenschaft sich weder in dem Destillat noch in der zurückbleibenden harzartigen Substanz wiederfindet. Es bleibt also zu untersuchen übrig, was diese brandgelbe Bleioxydverbindung ist.

Dadyl und Citryl mit Chlor.

Laurent **) hat gezeigt, dass die Oele, welche durch Destillation mit Kalk aus Terpenthincampher erhalten werden, sich mit Chlor ohne Entwickelung von Salzsäure verbinden. Die Dadylverbindung bestand aus 58,0 Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff und 34,5 Chlor, und gab nach dem Kochen mit in Alkohol gelöstem Kali eine andere Verbindung, die aus 69,2 Kohlenstoff, 8,5 Wasserstoff und 22,2 Chlor bestand. Ihre Eigenschaften sind nicht beschrieben, und die Analysen scheinen mit

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, S. 741.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 209.

Digitized by Google

Gemischen von mehreren Verbindungen gemacht zu sein.

Aus Citronencampher wurde die Salzsäure durch Chlor ausgetrieben, und, wenn während dem Erkalten der Verbindung nichts mehr anschoss, bestand sie aus 44,6 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff und 49,4 Chlor, was ebenfalls eine nicht vollendete Wirkung des Chlors, und bei der Analyse die Anwendung einer gemischten Masse ausweist.

Oel aus Juniperus virginiana.

Bonastre *) hat einige Versuche mitgetheilt über das Erstarren des flüchtigen Oels, welches durch Destillation mit Wasser aus den Sägespänen von Juniperus virginiana, einem der Ceder verwandtem Holz, welches man in Paris in Menge zur Fabrikation der Bleifedern anwendet, erhalten wird. Dieses Oel wird bis zu 1¼ Procent vom Gewicht der Sägespäne erhalten, ist sehr schwerflüssig und trübe, weshalb man es gewöhnlich filtrirt. Lässt man es sehr lange stehen, so setzt es Krystalle ab, die jedoch nichts anderes zu sein scheinen, als das erstarrte Oel. Bonastre setzte es einige Zeit — 8° aus, ohne dass es anschoss, blieb es aber 14 Tage lang zwischen 0° und 12° sich überlassen, so fing es sowohl auf dem Boden wie auf der Oberfläche an zu krystallisiren. — Vermischte er dagegen das Oel mit einer kleinen Portion des vorher erstarrten und krystallisirten Oels, so schoss die ganze Masse innerhalb 24 Stunden an. Beispiele eines ähnlichen Verhaltens findet man bei vielen anderen Körpern, und es ist vielleicht, im Ganzen genommen, eher eine Erscheinung von Dimorphismus,

*) Annal. der Pharmac. XXIII, 177.

Digitized by Google

wobei die eine Form leichter schmelzbar ist, als die Langsamkeit im Erstarren.

Lindenblumenöl.

Winckler*) hat gezeigt, dass verschiedene stark riechende Pflanzen, die bei der Destillation wenig oder kein Oel liefern, flüchtige Oele enthalten, welche in Wasser sehr leichtlöslich sind. Um das Oel aus dem destillirten Wasser zu scheiden, sättigte er es mit Kochsalz und schüttelte es mit Aether, welcher das Oel auszog und nach dem Verdunsten zurückliess, worauf das Oel durch Rectification über Chlorcalcium wasserfrei erhalten werden kann. Auf diese Weise geben 25 Pfund frische Lindenblumen 80 Gran flüchtiges Oel, und Fliederblumen noch viel mehr.

Das Lindenblumenöl besitzt den Geruch der frischen Blumen im hohen Grade, ist farblos, dünnflüssig, ziemlich flüchtig, leicht für sich zu destilliren, und weniger, als andere Oele, zur Oxydirung geneigt. Es löst Jod ohne Erhitzung zu einer braunen Flüssigkeit, die sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt.

Das Oel aus frischen Fliederblumen hat einen beinahe so durchdringenden und anhaltenden Geruch, wie Moschus. Es erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse. Mit Chlorcalcium kann es von Wasser befreit werden, aber es destillirt erst bei hoher Temperatur über, von der es jedoch nicht zerstört wird, wenn man den Zutritt der Luft verhindert. In der Luft wird es bald gelb, dann rothbraun und am Ende dunkel und dick, und riecht dann nach alten Fliederblumen.

---

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 781.

Digitized by Google

Oel aus Philadelphus coronarius.

Buchner d. J.*) hat sich der von Robiquet angewandten Methode zur Abscheidung des riechenden Oels aus Jonquillen (Jahresb. 1837. S. 229) bedient, um das riechende Oel aus den Blumen des Pfeiffenstrauchs (Philadelphus coronarius) darzustellen, was ihm sehr wohl geglückt ist. Der Aether zog das Oel aus und liess nach Abdestillirung ein Gemisch von Oel und butterähnlichem Fett zurück, aus welchem Alkohol das riechende Oel auszog. Wenn der abdestillirte Aether, welcher ein wenig Oel enthält, mit der Alkohollösung vermischt wird, so kann der Alkohol durch Chlorcalcium abgeschieden werden, und man erhält eine reine Lösung des Oels, die den Geruch des Oels sehr intensiv besitzt, als aber der Aether abgedunstet wurde, verflüchtigte sich das meiste Oel, indem nur wenige goldgelbe Tropfen zurückblieben mit ein wenig Chlorcalcium, welches bald zerfloss und sich von dem Oel absonderte.

Aus Lindenblumen und den Blumen von Reseda odorata wurden ebenfalls auf diese Weise die riechenden Oele erhalten, konnten aber von mitfolgendem Fett nicht befreit werden.

Spiraeaöl.

Pagenstecher**) hat gezeigt, dass das flüchtige Oel aus Spiraea ulmaria ein Gemisch von zweien ist, von denen eins durch Basen zurückgehalten wird, während das andere sich mit dem Wasser überdestilliren lässt. Das nicht saure Oel ist sehr leichtlöslich in Wasser, so dass es aus der Flüssigkeit mit Aether abgeschieden werden muss, wobei man am besten das Wasser mit

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 87.

**) Buchn. Repert. Z. R. XI, 364.

Chlornatrium sättigt, bevor der Aether damit geschüttelt wird. Nach Verdunstung des Aethers bleibt das Oel in gelben Tropfen zurück. Es hat einen durchdringenden Geruch und Geschmack, und verdunstet bald. Es ist leichter, als Wasser, und erstarrt nicht bei 0°.

Im Jahresberichte 1836, S. 313, führte ich an, dass Dumas das über einer Lauge von Pottasche umdestillirte und hierauf von Alkohol befreite Fuselöl der Kartoffeln untersucht und aus $C^5H^{12}+O$ bestehend gefunden habe. Nach der Wägung des Gases von diesem Oel sheint es aus 1 Volum des Radicals C^5H^{12} und 1 Volum Sauerstoffgas, ohne Condensation, zusammengesetzt zu sein. — Cahors*) glaubt zu finden, dass, wenn diese Atomenzahlen verdoppelt werden, so dass die Zusammensetzung durch $C^{10}H^{24}O^2$ repräsentirt wird, die Verbindung aus $C^{10}H^{22}O+\dot{H}$ bestehen könne und als ein Alkohol zu betrachten wäre, woraus ein dem Aethyloxyd und Methyloxyd analoger Körper abgeschieden werden könnte. Zu dem Ende mischte er es mit concentrirter Schwefelsäure und erhielt dabei eine der Weinschwefelsäure analoge, aber nicht damit identische Säure, deren Barytsalz durch die Formel $\dot{B}a\dddot{S}+C^{10}H^{22}O+2\dot{H}$ vorgestellt wird. Der erste Blick auf diese Formel zeigt, dass diese Verbindung nicht mit der Weinschwefelsäure analog ist; dazu fehlt ein Atom Schwefelsäure. Welchen Werth die fernere Angabe haben kann, dass mit Jod und Phosphor ein ätherartiges Product aus dem Oel ent-

Flüchtige Oele von gegohrenen Flüssigkeiten.

*) Journ. für pract. Chemie, X, 268.

stehe, welches flüchtiger als dieses sei, mögen vollständigere Untersuchungen entscheiden.

Fuselöl aus Kornbrantwein.

Mulder*) hat das Fuselöl aus Kornbrantwein untersucht und gezeigt, dass es ein Gemisch von wirklichem Fuselöl mit Oenanthsäure und oenanthsaurem Aethyloxyd ist. — Wird das Fuselöl**) von Kornbrantwein über eine schwache Lösung von kohlensaurem Natron umdestillirt, wobei Oenanthsäure, Essigsäure und verharzte Theile zurückgehalten werden, so bekommt man ein grüngelbes Oel von durchdringendem, unangenehmen Fuselgeruch und scharfem Geschmack, welches für sich nicht unzersetzt umdestillirt werden kann. Sein specif. Gewicht = 0,8854 bei + 15°. Sein Kochpunkt = + 281°, aber bei + 150° wird es braun.

Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,150	60	77,11
Wasserstoff	11,381	106	11,13
Sauerstoff	11,469	7	11,76.

Kohlensaures Alkali verändert dieses Oel nicht, aber von concentrirtem Kalihydrat wird es klar und ohne braun zu werden aufgelöst. Wird es von einer schwächeren Lauge aus 11 Theilen Wasser und 1 Theil Kalihydrat abdestillirt, so löst es sich nicht, aber das Kali nimmt eine Portion davon auf, während eine andere übergeht, die nach ein Paar Umdestillirungen völlig frei

*) Poggend. Ann. XLI, 582.

**) Dieses Oel bleibt beim Branntweinbrennen zum Theil in dem Klärkessel, grossentheils aber in dem Kühlapparat zurück, in Gestalt eines bräunlichen, butterartigen Fetts, welches nach Fusel riecht.

Digitized by Google

von den mit dem Alkali vereinbaren Theilen ist. Wird das Oel zuerst in concentrirter Lauge aufgelöst, dann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und destillirt, so kommt zuerst eine flüchtigere Flüssigkeit, welche mit Wasser vermischter Alkohol ist, und darauf Wasser und Oel.

Das mit Wasser überdestillirte Fuselöl besteht nach **Mulder's** Berechnung aus 2 Atomen oenanthsaurem Aethyloxyd und 1 Atom eines eigenthümlichen flüchtigen Oels, welches weiter unten beschrieben ist, und welches er Oleum siticum, von *σίτος*, Korn, genannt hat, was wir also mit Kornöl übersetzen können. Bei der Destillation mit einer schwächeren Lauge von Kalihydrat, ohne vorhergegangene Auflösung des Oels, wird nur die Hälfte des mit dem Kornöl vereinigten oenanthsauren Aethyloxyds zerstört und die andere geht mit dem Oel über, nachdem jedoch zuvor ein Wenig mit Alkohol vermischten Wassers sich verflüchtigt hat. Dieses Oel hat einen durchdringenderen Geruch, als das rohe Oel, und dieser Geruch gleicht dem Wasserfenchel. Dieses Oel wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	79,936	42	79,33
Wasserstoff	10,842	70	10,79
Sauerstoff	9,222	4	9,88.

Wird abgezogen von

1 At. rohem Fuselöl . .	$= 60C + 106H + 7O$
1 At. oenanthsaures Aethyloxyd	$18C + 36H + 3O$,
so bleibt . . .	$42C + 70H + 4O$.

Wird nun dieses Oel, oder auch rohes Fuselöl, in einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali vollständig aufgelöst, die Auflösung

Digitized by Google

verdünnt und destillirt, so wird die ganze Menge des oenanthsauren Aethyloxyds zersetzt, und man erhält in dem Destillat, nach dem Weggehen des Alkohols, reines Kornöl mit dem Wasser verdichtet. Es ist consistenter und riecht wie das vorhergehende, aber noch stärker. Von einer sehr starken kaustischen Lauge wird es zersetzt und in eine braune, feste Masse verwandelt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,927	24	85,46
Wasserstoff	10,266	34	9,88
Sauerstoff	4,807	1	4,66.

Wird abgezogen von

1 At. des vorhergehenden . $= 42C + 70H + 4O$

1 At. oenanthsaures Aethyloxyd $= 18C + 36H + 3O$,

so bleibt 1 At. Kornöl $= 24C + 34H + 1O$.

Dieses flüchtige Oel ist also das Oxyd eines Radicals $C^{24}H^{34}$, von dem vermuthlich das Atom $C^{12}H^{17}$ ist, und die Zusammensetzungsformel wird dann $\overset{\cdot}{C}^{12}H^{17} + O$.

Campher. Dumas*) hat in seinem und Peligot's Namen Folgendes über den Campher mitgetheilt: „Wenn neutrale, sauerstoffhaltige Körper in Gasform ihr halbes Volum Sauerstoff enthalten, so nähern sie sich gewöhnlich in ihren Reactionen dem Alkohol. Dies ist wenigstens der Fall mit dem Holzgeist, dem Fuselöl von Kartoffeln, dem Aethal und dem Aceton."

„Dieses allgemeine Verhältniss hat schon lange unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen, und wir haben daher den Campher, welcher sich

*) L'Institut, № 204, p. 111.

Digitized by Google

in derselben Kategorie befindet, der Einwirkung verschiedener Körper unterworfen, welche darüber entscheidende Resultate geben konnten, ob der Campher sich wie Alkohol verhalte."

„Wir beschränken uns hier auf die Angabe, dass der gewöhnliche Campher, mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, einen Kohlenwasserstoff liefert, der aus $C^{20}H^{28}$ besteht, flüssig, ölähnlich und flüchtig ist, ganz so, als wenn der Campher aus $C^{20}H^{28} + 2\dot{H}$ bestände, welche Wasseratome er durch den Einfluss der Phosphorsäure verliert."

„Wenn Schwefelsäure auf den Campher einwirkt, so bekommt man ebenfalls ein leichtes und flüchtiges Oel, welches aus dem vorhergehenden, mit Campher in veränderlichen Verhältnissen vermischt, zu bestehen scheint, aber durch wasserfreie Phosphorsäure immer zu $C^{20}H^{28}$ reducirt wird."

Dumas hat hier die Idee aufgestellt, dass der Campher als ein Bihydrat von $C^{20}H^{28}$ betrachtet werden müsse, gleichwie der Alkohol von C^4H^8. Auf diese Weise hat Dumas seit 10 Jahren die Idee zu begründen gesucht, dass die organischen Körper Oxyde von zusammengesetzten Radicalen seien. Ich weise auf sein und Liebig's gemeinschaftliches Manifest, S. 243, hin, worin der Alkohol unter die Oxyde zusammengesetzter Radicale gestellt wird. Dieses Manifest ist von einem 6½ Monaten späteren Datum, als die hier gegebene theoretische Ansicht über die Zusammensetzung des Camphers.

Entstehung des Bittermandelöls aus Amygdalin.

Liebig und Wöhler*) haben das Problem

*) Annal. der Pharmacie, XII, 1. Daraus in Poggend. Ann. XLI, 345.

Digitized by Google

der Bildung des Bittermandelöls aus bitteren Mandeln gelöst. Dass es durch die Hinzukunft von Wasser gebildet werde und dass das Amygdalin verschwinde, hatten bereits Robiquet und Boutron entdeckt; aber unter welchen Umständen und aus welcher Ursache, blieb unbekannt, bis dies durch diese Arbeit auf eine so interessante Weise aufgeklärt wurde. Ich betrachte diese Arbeit als die wichtigste, welche im Verlauf dieses Jahrs in der Pflanzenchemie bekannt gemacht worden ist.

Bereitung und Zusammensetzung des Amygdalins.

Sie haben die Eigenschaften, die Zusammensetzung, die Verwandlungen des Amygdalins auch unter dem Einfluss von Alkali, untersucht.

Sie erhielten das Amygdalin durch Auskochen der, durch Auspressen von fettem Oel befreiten Mandelmasse mit 94 bis 95procentigem Alkohol, der beim Erkalten gewöhnlich eine kleine Menge fetten Oels absetzte. Der geklärte Alkohol wurde bis auf $\frac{1}{6}$ Rückstand abdestillirt, welcher darauf abgekühlt und mit der Hälfte seines Volums Aether vermischt wurde, durch welchen das Amygdalin ausgefällt wurde. Die Masse wurde ausgepresst, das Amygdalin mit Aether angerührt, in einen Robiquet'schen Extractions-Apparat gelegt, und der Aether so lange dadurch gehen gelassen, als derselbe noch fettes Oel auszog. Wenn ein Tropfen des Aethers, auf die Oberfläche von Wasser getropft, nach dem Verdunsten keine Spur von Fett mehr zurücklässt, so ist das Amygdalin rein und es wird dann durch Auflösen in kochendem 95procentigen Alkohol bis zur Sättigung beim Erkalten in blendend weissen Krystallen angeschossen erhalten, während in der Mutterlauge $\frac{1}{240}$ ihres Gewichts an Amygdalin zurückbleibt.

Mit Vortheil kann man sich keines Spiritus bedienen, welcher weniger als 95 Procent Alkohol enthält, weil er Zucker aus den Mandeln auflöst, welcher, ohne Verlust von Amygdalin in der Mutterlauge, schwierig abzuscheiden ist. Ein Beweis dass das Amygdalin frei von fettem Oel sei, ist, dass es sich in Wasser klar auflöst. Von der geringsten Spur fetten Oels opalisirt die Lösung.

Wird das Amygdalin bis zur völligen Sättigung bei $+40^0$ aufgelöst, so krystallisirt es unter dem Erkalten in voluminösen Krystallgruppen, die eine chemische Verbindung des Amygdalins mit Wasser sind, welches letztere 10,57 Procent ausmacht und welches dasselbe unter Verwitterung in der Luft theilweise und bei $+120^0$ gänzlich verliert. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure geht $\frac{1}{3}$ von dem Wasser weg. Die dabei zurückbleibende Verbindung kann krystallisirt erhalten werden, wenn man Amygdalin in kochendem 80 procentigen Alkohol bis zur Sättigung auflöst, wo sie beim Erkalten daraus anschiesst.

Wöhler und Liebig fanden das wasserfreie Amygdalin zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,827	40	52,976
Wasserstoff	5,900	54	5,835
Stickstoff	3,069	2	3,069
Sauerstoff	38,204	22	38,120.

Atomgewicht = 5771,65. Wird danach die Zusammensetzung der vorhin angeführten Hydrate berechnet, so besteht das aus 80procentigem Alkohol angeschossene aus 1 Atom Amygdalin und 4 Atomen Wasser und das aus Wasser ange-

schossene aus 1 Atom Am. und 6 Atomen Wasser. Diese Verhältnisse scheinen anzudeuten, dass das Amygdalin nicht als eine organische Zusammensetzung der ersten Ordnung, sondern aus 2 oder mehreren, zu dieser Ordnung gehörenden Körpern zusammengesetzt betrachtet werden muss. 22 Atome Sauerstoff in einem zusammengesetzten organischen Atom der ersten Ordnung ist gar nicht denkbar. Das Verhältniss des Wassers, dessen Sauerstoff sich zu dem des Amygdalins wie 4 und 6 : 22 verhält, spricht ebenfalls dafür. Ausserdem nehmen gewöhnlich binäre Verbindungen, z. B. Salze, eine grössere Anzahl von Wasseratomen auf, als ein einfaches Oxyd thun würde.

Amygdalinsäure.

Das Amygdalin wird von den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak, während sich eine neue Säure mit dem Alkali verbindet. Diese Säure, welcher sie den Namen *Amygdalinsäure* gegeben haben, wird gebildet, wenn man das Amygdalin ungefähr ¼ Stunde lang mit Baryterdehydrat kocht und filtrirt. Die Baryterde wird nachher genau mit Schwefelsäure ausgefällt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Säure bleibt dann als eine gummiähnliche und zerfliessende Masse zurück, die nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnte. Sie schmeckt sauer und röthet Lackmuspapier, löst sich unbedeutend in wasserhaltigem Alkohol, in Aether aber ist sie löslich. Durch Kochen mit Mangansuperoxyd wird sie nicht verändert, setzt man aber noch Schwefelsäure hinzu, so entstehen Kohlensäure, Ameisensäure und Benzoylwasserstoff. Sie ist zusammengesetzt aus:

Digitized by Google

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	40	52,879
Wasserstoff	52	5,615
Sauerstoff	24	41,508.

Atomgewicht = 5781,549. Sättigungscapacität = 1,729 oder $^1/_{24}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Dies Resultat ist aus der Analyse des Baryterdesalzes abgeleitet worden.

Die Bildung der Amygdalinsäure ergibt sich aus folgendem Schema:

Wenn 1 At. Amygdalin	$=40C+54H+2N+22O$
verliert ein Doppelat. Ammoniak.	$= \quad 6H+2N$
so bleibt	$=40C+48H \quad +22O$
dazu 2 Atome Wasser	$= \quad 4H \quad + 2O,$
entsteht 1 Atom Amygdalinsäure	$=40C+52H \quad +24O.$

Man kann sich über die zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung, von denen sowohl das Amygdalin als die Amygdalinsäure ausgemacht werden, mehrere Vorstellungen machen. Liebig und Wöhler haben folgende versucht:

Das Amygdalin kann bestehen aus:

1 Doppelat. Cyanwasserstoffsäure	$= 2C+2H+2N$
1 Atom eines eigenen Körpers	$=38C+52H \quad +22O$
	$40C+54H+2N+22O.$

Wenn darin die Cyanwasserstoffsäure, auf die bereits bekannte Weise, unter dem Einfluss von Wasser und gleichzeitiger Einwirkung von einer Salzbase auf das Amygdalin, in 1 Doppelatom Ammoniak und 1 Atom Ameisensäure verwandelt wird, so entsteht wasserhaltige Amygdalinsäure und zwar aus:

Digitized by Google

1 At. des eigenth. Körpers	$=38C+52H+22O$	
1 At. Ameisensäure	$=\ \ 2C+\ \ 2H+\ \ 3O$	
1 At. wasserhaltige Säure	$=40C+54H+25O.$	

Da das Wasser beim Sättigen der Säure ausgetrieben wird, so setzt dies voraus, dass der unbenannte Körper entweder in dem Amygdalin 1 Atom Wasser enthalte, was er bei $+120^0$ nicht verliert, oder dass bei der Verwandlung in Amygdalinsäure 2 Atome von seinem Wasserstoff mit 1 Atom von seinem Sauerstoff zu Wasser verbunden werden. Beide Ansichten sind möglich.

Die Amygdalinsäure bildet eigenthümliche, bis jetzt wenig untersuchte Salze. Das *Baryterdesalz* ist gummiähnlich und verliert bei $+140^0$ alles Wasser, es wird dann milchweiss, porcellanähnlich, erträgt $+190^0$ ohne zersetzt zu werden, und nimmt in der Luft bis zu 7 Procent hygroscopisches Wasser auf. Das *Bleioxydsalz* wird gefällt, löst sich aber beim Auswaschen wieder auf, und das ungelöste wird beim Zutritt der Luft kohlensauer. Das *Silberoxydsalz* kann nicht hervorgebracht werden, weil ein Theil des Silbers reducirt niederfällt; das Gemisch nimmt dabei den Geruch nach Ameisensäure an.

Emulsin. Das Pflanzeneiweiss, sowohl aus süssen als bitteren Mandeln, Liebig's und Wöhler's Emulsin, bewirkt eine ganz andere Metamorphose des Amygdalins, ganz und gar beruhend auf einer katalytischen Kraft, die, sonderbar genug, weder das Eiweiss anderer Pflanzen noch das thierische Albumin besitzt. Da man vermuthen konnte, dass eine andere, in geringer Menge gegenwärtige Substanz dieselbe gigantische Kraft auf das Amygdalin ausübe, wie wenn z. B. 1 Theil Diastas nahe

Digitized by Google

an 2000 Theile Stärke in Traubenzucker und Stärkegummi verwandelt, so versuchten sie, dieses Eiweiss rein zu bekommen, auf folgende Weise: Aus der durch Auspressen von fettem Oel befreiten Mandelmasse wurde der Rest des Oels durch Aether ausgezogen, der Rückstand getrocknet, dann daraus das Eiweiss mit kaltem Wasser ausgezogen und mit Alkohol aus dieser Lösung in Wasser wieder ausgefällt. Die gefällten Klumpen waren aufs Neue im Wasser auflöslich, zum Beweis, dass sie durch die Fällung nicht in den coagulirten Zustand umgeändert worden waren. 1 Theil von diesem Eiweiss (im trocknen Zustande berechnet), zu einer Auflösung von 10 Theilen Amygdalin in Wasser gemischt, verwandelte dies in Bittermandelöl; jedoch nur in dem Falle, wenn so viel Wasser angewandt wurde, dass die ganze Menge des Oels in dem Wasser aufgelöst erhalten wurde, denn im entgegen gesetzten Falle bildet sich nicht mehr Oel, als das zur Auflösung des Amygdalins angewandte Wasser aufgelöst erhalten kann. Die Wirkung tritt zwar augenblicklich ein, erfordert aber zur Beendigung einige Stunden fortgesetzte Digestion bei + 40° bis + 50°. Daher kann man aus einer frisch bereiteten Emulsion von bitteren Mandeln das Eiweiss durch Alkohol fällen und aus der Flüssigkeit das Amygdalin gewinnen. Aber dies glückt nach einigen Stunden nicht mehr. Wird das Eiweiss durch Erhitzen bis zu + 80° und darüber coagulirt, so hat es ganz und gar das Vermögen verloren, auf Amygdalin katalytisch zu wirken. Daher entging auch dieses merkwürdige Verhalten Robiquet und Boutron-Charlard, weil diese versuchten,

Digitized by Google

das Amygdalin mit dem ausgekochten Rückstande der Mandeln, worin das Eiweiss coagulirt worden war, zusammen zu bringen.

Emulsin und Amygdalin zersetzen sich einander gemeinschaftlich, so dass keins von beiden wieder zu erhalten ist. Dies gleicht zwar im Allgemeinen nicht der Katalyse, bei welcher der katalysirende Körper an den chemischen Veränderungen keinen Theil nimmt. Nach **Liebig's** und **Wöhler's** Berechnung könnten aus dem Amygdalin entstehen:

2 At. Blausäure 2 At. Benzoylwasserstoff	$= 30C + 26H + 2N + 4O.$
1 At. Rohrzucker	$= 6C + 10H + \quad + 5O$
2 At. Ameisensäure	$= 4C + 4H \quad + 6O$
7 At. Wasser	$= \quad 14H \quad + 7O$
1 At. Amygdalin	$= 40C + 54H + 2N + 22O.$

Diese Körper sind wirklich in der Flüssigkeit enthalten, neben einer gummiartigen Substanz, die sie von der Zersetzung des Eiweisses ableiten, dessen grosser Stickstoffgehalt hier nicht mit in Berechnung gezogen worden ist. Natürlicherweise ist diese Berechnung von den Producten der Zersetzung des Amygdalins nur vermuthungsweise aufgestellt worden.

Auf dem Grund der hier angeführten Versuche geben sie für die Bereitung eines stets gleichen Bittermandelwassers zum medicinischen Behuf die folgende Vorschrift: Man macht eine Emulsion von 2 Drachmen süssen Mandeln und löst in jeder Unze der durchgeseiheten Emulsion 17 Gran Amygdalin auf. Nach 6 Stunden enthält sie Bittermandelöl und auf jede Unze 2 Gran damit vereinigter Blausäure.

Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl.

Bekanntlich erstarrt das cyanfreie Bittermandelöl, mit concentrirtem kaustischem Ammoniak vermischt und einige Zeit damit in einem verschlossenen Gefäss stehen gelassen, zu einem krystallinischen Körper. Dieser wurde von Laurent entdeckt, welcher nun das Product der Einwirkung von Ammoniak einer noch ausführlicheren Untersuchung unterworfen hat *). Das erste Product, das Hydrobenzamid (Jahresb. 1838, S. 291), ist schon interessant genug, um alle Aufmerksamkeit zu verdienen. Es besteht nemlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, ohne Sauerstoff, und, wenn man annimmt, dass es das Radical der Benzoësäure $C^{14}H^{10}$ enthalte, so ist dies darin mit noch 2 Atomen Wasserstoff und mit $1\frac{1}{3}$ Atom Stickstoff verbunden. Ein solcher Bruch vom Atom des Stickstoffs deutet darauf, dass hier ein Fehler verborgen liegt. Laurent hat diesen Fehler aufzufinden gesucht. Aber er hat ihn nur von einer Seite gesucht und gerade da, wo er am wenigsten wahrscheinlich zu sein scheint, nemlich dass das Atomgewicht des Stickstoffs, so wie wir es aus der Zusammensetzung der Salpetersäure und des Ammoniaks bestimmt haben, unrichtig ausgefallen sei, und dass, was wir als das Gewicht von 2 Atomen Stickstoff betrachten, eigentlich das Gewicht von 3 Atomen wäre, woraus folgt, dass die von ihm gefundenen $1\frac{1}{3}$ Atome zufolge des richtigeren Atomgewichts eigentlich 2 Atome sind. Die Salpetersäure und das Ammoniak würden nach dieser Berechnung auf jedes Aequivalent 3 Atome Stickstoff enthal-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 181.

Digitized by Google

ten. Diese Idee ist nicht zuerst von Laurent ausgegangen, sondern von Bineau, und Laurent hielt sich davon so überzeugt, dass er sich darin nicht irren konnte, dass die Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem neuen Körper eine andere als 14 wäre, so dass er seine Versuche für eine entscheidende Bestätigung von Bineau's Ansicht betrachtet. Die von Laurent entdeckten und analysirten neuen Körper geben nach seiner Meinung nur Bestätigungen dazu. — Ich werde erst seine Versuche, und hierauf einige Betrachtungen darüber anführen.

Wenn man, anstatt cyanfreies Bittermandelöl, das rohe cyanhaltige mit concentrirtem flüssigen Ammoniak mischt, und das Gemisch einen Monat lang sich überlässt, so entstehen neben dem Hydrobenzamid noch mehrere andere Körper, in welchen die Bestandtheile des Oels sich mit Stickstoff verbunden haben, auf eine Weise, die weder die Gegenwart von Ammoniak noch von Cyan anzeigt, und diese Körper sind nicht leicht von einander zu scheiden. Da es nicht möglich ist, aus einer unvollständigen oder weniger deutlichen Beschreibung so zu referiren, dass das Angeführte an Deutlichkeit gewinnt, ohne unsicher in der Sache zu werden, so muss ich mit Laurent's eignen Worten die Bereitung und Scheidung dieser Körper anführen:

„Um diese Körper zu bereiten, goss ich 20 bis 25 Grammen Bittermandelöl in eine Flasche und dazu ein gleiches Volum concentrirten kaustischen Ammoniaks, und liess das Gemisch ein Monat lang in Ruhe. Nach Ablauf dieser Zeit war das Oel zu einer festen, gelben, harzähnlichen

Digitized by Google

Masse erstarrt. Ich nahm das oben aufschwimmende Ammoniak weg, und wusch den Rückstand mit ein wenig Aether, welcher etwas unverändert gebliebenes Bittermandelöl daraus auflöste. Darauf wurde derselbe wiederholt mit Aether oder Alkohol gekocht. Aus jeder abgegossenen Portion wurden Krystallisationen erhalten, die nach jeder Abkochung verschieden waren. Die Verschiedenheit dieser Krystalle kann man nicht ohne ein Microscop von wenigstens 300facher Vergrösserung erkennen. Vor der Anwendung desselben hatte ich mehrere Analysen angestellt, deren Resultate ich nicht erklären konnte."

„Ich habe mit dem Microscop alle die Krystallisationen untersucht, die erhalten worden waren, und die Körper zusammengelegt, welche gleiche Form hatten. Darauf habe ich jede besondere Art aufs Neue aufgelöst und umkrystallisirt, bis ich Krystallisationen erhielt, deren Krystalle einerlei Form hatten."

Man erhält auf diese Weise 5 verschiedene Körper:

1. Hydrobenzamid, wiewohl in geringerer Menge, und welches nach 1 oder 2 Umkrystallisirungen verschwindet, weil es durch Alkohol in Ammoniak und Benzoylwasserstoff zersetzt wird. Es ist von diesen Körpern derjenige, welcher sich am besten in Alkohol und Aether auflöst.

2. Benzhydramid, ziemlich löslich in Aether, aber weniger in Alkohol.

3. Einen Körper, der weniger löslich ist und in so geringer Menge erhalten wurde, dass ich zu seiner Untersuchung nicht genug hatte.

Digitized by Google

4. Azobenzoile, welches wenig in Alkohol und noch weniger in Aether löslich ist.

5. Benzoylazotid, beinahe unlöslich in Alkohol und Aether. Der erstere löst beim Kochen nur $\frac{1}{400}$ seines Gewichts davon auf.

Bei dieser Bereitung befindet sich in der ersten Aetherabkochung alles Hydrobenzamid, beinahe alles Benzhydramid und sehr wenig von dem in 3 erwähnten Körper aufgelöst. Das ungelöste enthält Azobenzoil und Benzoylazotid, die durch kochenden Alkohol geschieden werden können, der das erstere auflöst, und mit dem die Kochung so lange wiederholt wird, bis man unter dem letzteren keine Krystalle von dem ersteren mehr entdecken kann."

Benzhydramid. Das *Benzhydramid* ist farblos und ohne Geruch und Geschmack. Seine Krystalle bilden rechtwinklige, vierseitige, kurze, zweiseitig zugespitzte Prismen, zuweilen auch sechsseitige Prismen. Es ist schwer von dem in 3 erwähnten Körper zu unterscheiden, dessen Krystalle jedoch viel länger relativ zur Dicke sind, von der Mitte nach den Enden zu schmäler werden und mit einem stumpfen Winkel zugespitzt sind. Es ist unlöslich in Wasser, schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt durchscheinend, gummiähnlich. Bei der trocknen Destillation gibt es einen schwachen Geruch nach Blausäure, ein Oel, einen krystallinischen Körper und lässt Kohle zurück. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht zersetzt. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,00	14	84,75
Wasserstoff	6,16	12	5,94
Stickstoff	8,90	$1\frac{1}{3}$	9,31.

Digitized by Google

Dies ist die procentische Zusammensetzung des Hydrobenzamids; in seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet es sich aber davon characteristisch dadurch, dass das Hydrobenzamid durch Salzsäure in Ammoniak und Benzoylwasserstoff zersetzt wird, während dagegen das Benzhydramid mit dieser Säure unverändert gekocht werden kann, und also seine Bestandtheile offenbar auf eine andere Weise zusammengepaart enthält, wie das Hydrobenzamid.

Das *Azobenzoile* bildet ein weisses, wie Stärke glänzendes, geruchloses Krystallpulver, welches unlöslich in Wasser ist, aber sich in 100 Theilen kochenden Alkohols und noch reichlicher in Aether löst. Jedes Korn zeigt sich unter dem Microscop als ein plattes und schiefes Prisma, oder vielmehr als ein längliches unregelmässiges, sechsseitiges Blatt. Bei zu geringer Vergrösserung sieht jedes Korn eiförmig, auf der Mitte hell und auf den Längsseiten dunkel aus. Es schmilzt, fliesst schwer und erstarrt durchscheinend, gummiähnlich. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, es liefert dabei ein Oel, einen festen Körper und lässt Kohle zurück. Es besteht aus: Azobenzoile.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,45	14	85,58
Wasserstoff	5,25	10	4,99
Stickstoff	9,30	$1\frac{1}{3}$	9,43.

Es enthält also 2 Atome Wasserstoff weniger, als das vorhergehende.

Das *Benzoylazotid* bleibt nach dem Auskochen der ersteren mit Alkohol zurück in Gestalt eines farblosen Pulvers, welches unter dem Microscop keine Zeichen von krystallinischer Textur zeigt. Es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt und

Digitized by Google

erstarrt gummiähnlich, gibt bei der trocknen Destillation ein Oel, ein krystallinisches Sublimat und lässt Kohle zurück. Im Wasser ist es unlöslich; kochender Alkohol löst $1/350$ bis $1/400$ davon auf und scheidet es beim Erkalten in Körnern wieder aus, die, bei 300facher Vergrösserung gesehen, gerade rhombische Prismen sind, von gleicher Höhe und Dicke, alle gleich und sehr regelmässig. Zuweilen ist die quere Endfläche durch mehrere Facetten ersetzt. Mit kaustischem Kali übergossen waren sie in andere gleich grosse Krystalle verwandelt, aber mit einem weit spitzeren Rhomboëder zur Basis, und die im Liegen rectangulären Tafeln gleichen. Die neuen Krystalle sind gleich unlöslich. Dieser Körper besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	82,03	14	81,72
Wasserstoff	4,88	10	4,70
Stickstoff	13,09	2	13,58.

Zu den nun angeführten, aus dem Bittermandelöl erhaltenen Körpern hat er ferner die Untersuchung von ein Paar anderen gefügt.

Benzoinamid. *Benzoinamid.* Dieser Körper wird aus dem Benzoin (d. h. dem Körper, welcher sich bildet, wenn kaustisches Kali mit Benzoylwasserstoff lange in einem bedeckten Gefäss in Berührung gelassen wird, wobei das letztere ohne Veränderung in seiner Zusammensetzung andere chemische Eigenschaften bekommt), erhalten, wenn dasselbe mit kaustischem Ammoniak ein Paar Monate in Berührung gelassen wird. Dadurch verändert es sich auf eine solche Weise, dass es in kochen-

Digitized by Google

dem Alkohol und in Aether beinahe unlöslich wird. Alkohol zieht daraus unverändertes Benzoin, worauf kochender Aether den neuen Körper auflöst und beim Erkalten wieder fallen lässt in Gestalt eines farblosen Pulvers, welches unter dem Microscop sich als äusserst feine, seideglänzende Nadeln zeigt. Es ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt und erstarrt zu einer faserigen Masse, und kann unverändert überdestillirt werden. Im Wasser ist es unlöslich. Es hat absolut dieselbe Zusammensetzung wie das Benzhydramid, und unterscheidet sich also von diesem nur durch eine analoge Verschiedenheit in der inneren Anordnung der Atome, wie die, auf welcher die Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften des Benzoylwasserstoffs und Benzoins beruht.

Azobenzoide. Wenn man Wasserdämpfe durch Bittermandelmasse von oben nach unten treibt und also, ausser dem Oel, andere Stoffe in diesem Wasser gelöst erhält, so bekommt man weniger Oel, welches gelb ist, aber mit der Zeit braun wird. Dieses Bittermandelöl verhält sich mit Ammoniak anders, wie das auf die gewöhnliche Weise destillirte, wo das verdichtete Wasser nur flüchtige Stoffe enthält. Nach einem Monat ist es braun und dick. Alkohol zieht ein braunes Oel aus, aber kein Hydrobenzamid; der Rückstand ist unlöslich in Alkohol und Aether, und zeigt bei der stärksten Vergrösserung keine Zeichen von Krystallisation. Aber nach dem Schmelzen erstarrt er zu einer körnigen krystallinischen Masse; bei der trocknen Destillation liefert er Oel und einen festen Körper. Er besteht aus: Azobenzoide.

Digitized by Google

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	83,22	14	83,21
Wasserstoff	5,55	11	5,33
Stickstoff	11,23	$1\frac{2}{3}$	11,46.

Laurent's Ansicht über die Zusammensetzung dieser Körper wird durch folgende rationelle Formeln ausgedrückt, worin A ein Stickstoffatom ausdrückt, welches $\frac{2}{3}$ so viel wiegt, als wir für das Atomgewicht des Stickstoffs annehmen.

1. Benzhydramid $= C^{14}H^{10}A^2 + 2H$
2. Azobenzoide $= C^{14}H^{10}A^2$
3. Benzoylazotid $= C^{14}H^{10}A^2 + A$
4. Benzoinamid $= C^{14}H^{10}A^2 + 2H$
5. Azobenzoid $= (C^{14}H^{10}A^2 + A) + (C^{14}H^{10}A^2 + 2H)$.

Das letztere wäre demnach eine Verbindung von № 1 mit № 3.

Das Interesse der hier beschriebenen Verbindungen ist sehr gross. Ihre Art ist neu. Sauerstofffreie Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind vorher nicht studirt worden und bei dem Betreten eines neuen Feldes muss man, um nicht irre geführt zu werden, nach allen Seiten sehen. — Auf die Weise, wie es Laurent gethan hat, der Sicherheit aus der Atomenanzahl von Kohlenstoff in den untersuchten Verbindungen ein grösseres Stimmrecht zu geben, als den, mit allen Verhältnissen in der besser gekannten unorganischen Natur übereinstimmenden Resultaten aus den relativen Volumen des Stickgases und Sauerstoffgases, oder des Stickgases und Wasserstoffgases in den Stickstoffoxyden und in dem Ammoniak, hat keinen gültigen Grund, und scheint die Nothwendigkeit vorauszusetzen, sich nach anderen Ansichten umzusehen, wenn es auch

Digitized by Google

nicht glückt, unter den mehreren möglichen die zu treffen, welche die richtige ist.

Laurent geht bekanntlich von der Ansicht aus, dass ein organischer Körper, als aus einem Radical und einem elektronegativeren Körper, Sauerstoff, Salzbilder u. s. w., zusammengesetzt betrachtet, in dem Radical einen Theil dieses elektronegativeren Bestandtheils enthalten kann, einen integrirenden Theil des Radicals selbst ausmachend und darin gewisse Atome, gewöhnlich des Wasserstoffs ersetzend, so dass die Aequivalente des elektronegativen Körpers, zu den Aequivalenten des Wasserstoffs addirt, eine gewisse Grundformel von Kohlenstoff und Wasserstoff repräsentiren. Diese Art, die organischen Verbindungen zu betrachten, ist durch zwei Umstände veranlasst, nemlich:

1. Die Anwendung eines von Dumas aufgestellten, seine sogenannte Substitutions-Theorie ausmachenden Gesetzes, dass, wenn z. B. Sauerstoff oder Chlor aus einem wasserfreien organischen Körper Wasserstoff in Gestalt von Wasser oder Salzsäure abscheiden, der Körper eben soviel Aequivalente Sauerstoff oder Chlor aufnimmt, als er von Wasserstoff verloren hat, die durch den Sauerstoff oder das Chlor substituirt werden, wovon diese Lehre den Namen Substitutions-Theorie erhalten hat. Dieses Gesetz ist jedoch nichts anderes, als eine Darstellung von dem, was in einigen Fällen stattfindet, wenn Sauerstoff und Chlor im Ueberschuss vorhanden sind; es gibt eine Menge Fälle, wo der Wasserstoff fortgeht, ohne ersetzt zu werden, und andere, wo die scheinbare Ersetzung nicht zu gleichen Aequivalenten geschieht, und es kann nicht für ein Gesetz genommen werden, ohne dass es

Digitized by Google

Veranlassung zu Irrthümern gibt. Nimmt man dann zugleich die scheinbare Ersetzung, so wie **Laurent**, (es ist unsicher, wie **Dumas** sie gemeint hat) auf die Weise, dass der elektronegative Körper, welcher in die Verbindung eingeht, darin keine andere Rolle spielt, als die des Repräsentanten für den herausgegangenen Wasserstoff, und wozu der Name Substitutions-Theorie unbedingt führt, so werden die Ansichten noch verwickelter und von der Analogie mit der unorganischen Natur, dem einzigen Leitfaden, den wir bei unseren Forschungen in diesem Gegenstande besitzen, abweichender.

2. Der andere Umstand, welcher wirklich eine factische und wohl begründete Stütze für die Annahme des Sauerstoffs als Bestandtheiles organischer Radicale zu enthalten scheint, wird von dem Benzoylwasserstoff und dem Chlorbenzoyl ausgemacht, in welchen ein oxydirter Körper mit Wasserstoff und mit Chlor verbunden zu sein scheint, und dies so einfach und klar, dass man diesem ersten Gesichtspunkte, aus welchem diese merkwürdigen Verbindungen von den geistreichen Chemikern, die sie entdeckten, dargestellt wurden, allgemein beigetreten ist. Ich werde jedoch nun zeigen, dass, wenn die Zusammensetzung dieser Körper mit dem, was die unorganische Natur gleichartiges darbietet, verglichen wird, die Zusammensetzung sich ganz anders zeigt. Wir haben angenommen, dass die Benzoësäure aus Benzoyl und Sauerstoff, und das Benzoyl aus $C^{14}H^{10}O^{2}$ bestehe. Offenbar verhält sich hier das Benzoyl zur Benzoësäure, wie das Mangansuperoxyd, $\ddot{M}n$, zur Mangansäure, $\dddot{M}n$. Es muss also, wenn es in isolirter Gestalt existirt,

ein Oxyd sein aus $C^{14}H^{10} + 2O$, vielleicht richtiger $C^7H^5 + O$, und das wahre Benzoyl ist $C^{14}H^{10}$. Ich habe bereits in der letzten Auflage meines Lehrbuchs der Chemie diese Ansicht von der Zusammensetzung der Benzoësäure als diejenige angedeutet, welche vorgezogen zu werden verdiene. Das Chlorbenzoyl, welches aus $C^{14}H^{10}O^2 + \mathrm{Ꞓl}$ besteht, ist also Benzoësäure, worin ein Aequivalent Sauerstoff gegen 1 Aequivalent Chlor vertauscht worden ist. In der unorganischen Natur gibt das Chrom, Wolfram und Molybdän ganz entsprechende Beispiele, von $CrO^2 + \mathrm{Ꞓl}$, $MoO^2 + \mathrm{Ꞓl}$ und $WO^2 + \mathrm{Ꞓl}$, aber wir haben, seitdem wir diese Körper kennen, niemals $\ddot{Cr}$, $\ddot{Mo}$ und $\dddot{W}$ für Radicale gehalten, die mit Chlor verbunden werden können, weil hier die Kenntniss der wirklichen Radicale offen und unzweideutig vor Augen lag. Dies war keinesweges der Fall mit dem Radical der Benzoësäure, als die Untersuchung des Bittermandelöls, die schönste Arbeit in der Pflanzenchemie, welche wir besitzen, von **Liebig** und **Wöhler** publicirt wurde, (Jahresb. 1834, S. 197), denn solche Beispiele von gleichartigen Verbindungen aus der unorganischen Natur waren damals noch nicht entdeckt. Nachdem nun aber mehrere davon bekannt geworden sind, ist die Zeit da, Vergleichungen zu machen. Nennen wir nun $C^{14}H^{10}$ Benzoyl und bezeichnen dies mit Bz, so können wir die Formel $\ddot{Cr} + \mathrm{Ꞓl}$ mit $\ddot{Bz} + \mathrm{Ꞓl}$, und $2\dddot{Cr} + Cr\mathrm{Ꞓl}^3$ mit $2\dddot{Bz} + Bz\mathrm{Ꞓl}^3$ vergleichen, und es ist offenbar, dass das Benzoylchlorid eine Verbindung von 2 Atomen Benzoesäure mit 1 Atom Benzoylsuperchlorid ist, das Schwefelbenzoyl $= \ddot{Bz} + \overset{\prime\prime\prime}{Bz}$,

Digitized by Google

und der Benzoylwasserstoff entweder $2\dot{B}z + BzH^2$, oder das Oxyd von einem anderen Radical $C^7H^6 + O$, wovon 2 Atome, bei dem Verlust von 2 Atomen Wasserstoff, zur Bildung der Benzoylverbindungen Veranlassung geben. Zu entscheiden, welche von den beiden letzteren Ansichten die passendere ist, dürfte gegenwärtig nicht möglich sein. Was übrigens solche Verbindungsweisen betrifft, besonders die zwischen Oxyden und Chloriden, so bietet die unorganische Natur eine grosse Anzahl von Beispielen in variirenden Verhältnissen dar, z. B. $2\dot{P}b + Pb\,Cl$, $\dot{C} + C\,Cl^2$ oder Chlorkohlenoxyd. Weiter unten werden wir mehrere deutliche Beispiele aus der organischen Natur sehen, in welchen das Radical der Ameisensäure ähnliche Verbindungen gibt. — Das Angeführte dürfte hinreichen zu zeigen, dass kein hinreichender Grund vorhanden ist für die Annahme, dass Radicale in der organischen Natur Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten könnten.

Nach dieser Abschweifung kommen wir nun wieder zu den Laurent'schen Verbindungen. Ihre empirischen Formeln sind:

1. Benzoinamid, Hydrobenzid und Benzhydramid $= 21C + 18H + 2N$.
2. Azobenzoile . . . . $= 21C + 15H + 2N$.
3. Benzoylazotid (Stickstoffbenzoyl) . . . . . $= 14C + 10H + 2N$.
4. Azobenzoid . . . . . $= 43C + 28H + 4N$.

Diese können nun auf vielfache Weise betrachtet werden. Das Stickstoffbenzoyl, № 3, zeigt sich sogleich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als $Bz\,N$, d. h. es besteht aus 1 Aequivalent Benzoësäure-Radical, dem eigentlichen Benzoyl, und 1

Digitized by Google

Aequivalent Stickstoff. Das Azobenzoid, wenn es anders nicht, wie es allerdings möglich ist, aus einem Gemenge von mehreren, gleich unlöslichen Körpern besteht, kann, wie Laurent angegeben hat, eine Verbindung von 1 Atom Stickstoffbenzoyl und 1 Atom Benzhydramid sein, zumal da es Doppeläquivalente von Stickstoff enthält, und die ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen ausweist, dass es kein verdoppeltes Atom sein kann.

Als was die unter № 1 und 2 angeführten Körper zu betrachten sind, ist unmöglich zu sagen. Sie können sein 1) stickstoffhaltige Radicale die sich vielleicht mit Sauerstoff, Chlor oder Schwefel verbinden lassen. 2) Amide; 3) Verbindungen von Kohlenstickstoff mit Kohlenwasserstoff; 4) Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Stickstoff, u. s. w; und daraus sieht man leicht ein, dass, wenn z. B. das Hydrobenzid wahrscheinlich ein Amid $= C^{21}H^{12} + NH^2$ ist, wovon 2 Atome bei der Zersetzung mit Salzsäure, 3 Atome Bittermandelöl und 2 Atome Ammoniak hervorbringen, so kann das Benzhydramid z. B. eine Verbindung von 3 Atomen des Radicals von Bittermandelöl mit 2 Atomen Stickstoff $= 3C^7H^6 + 2N$ sein, oder etwas anderes der Art. Das Azobenzoile wäre mit 1 Atom Wasserstoff weniger, $= 3Bz + 2N$; die Hauptsache aber ist, nicht zu glauben, dass wir über ihre Zusammensetzungsart einen richtigen Begriff haben, und alle Ansichten davon, die nun aufgestellt werden können, als schwankende Vermuthung anzusehen.

Bittermandelöl mit Schwefelsäure.

Laurent*) hat die Wirkung der rauchenden

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 192.

Schwefelsäure auf das Bittermandelöl untersucht. Die Producte davon werden nicht immer gleich, und er vermuthet, dass dies eine Folge der Verschiedenheit des Oels sei, herrührend von der gleichzeitigen Anwendung von Kernen von Pfirschen, Kirschen, Aprikosen und dergleichen bei der Bereitung.

Wenn man 3 Volumtheile Bittermandelöl mit 1 Th. rauchender Schwefelsäure umschüttelt und 24 Stunden lang in Ruhe lässt, so findet man es dann braun und von Krystallen verdickt. Mischt man ein wenig Wasser hinzu, so löst sich darin die Säure, während sich eine halbfeste, braune, fettige Masse abscheidet. Wird diese mit Wasser gewaschen und darauf mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, so bleibt ein weisses, in kaltem Alkohol wenig lösliches Pulver zurück. Das in der spirituösen Flüssigkeit aufgelöste hielt Laurent, wie ich vermuthe unrichtigerweise, nur für unverändertes Bittermandelöl.

Das erhaltene weisse Pulver löst sich in kochendem Alkohol und schiesst daraus beim Erkalten an. Bei einer der Darstellungen krystallisirte es in feinen Nadeln, die unter dem Microscop eine rhombische Basis zeigten, und bei einer anderen Darstellung in Nadeln von rectangulären Prismen, aber beide Arten fanden sich nie beisammen. Sie hatten jedoch gleiche Zusammensetzung, wiewohl die Krystallform einer jeden verschiedenen Art bei ihrer Umkrystallisirung immer wieder erhalten wurde. Wurden aber die rectangulären Prismen geschmolzen und aufgelöst und umkrystallisirt, so

gaben sie rhombische Prismen. Es besass übrigens folgende Eigenschaften: Feine Nadeln mit zweiflächiger Zuspitzung, schmelzbar bei $+160^{\circ}$, krystallinisch erstarrend, und mit Flamme ohne Rückstand verbrennend, gibt bei der Destillation ein gelbes Oel, welches gegen das Ende grünlich wird. Aether löst einen Theil von dem Oel auf und lässt einen krystallinischen Körper in langen Blättern zurück. Kochende Salpetersäure greift es schwierig an. Benzoësäure wird dabei nicht gebildet. Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme auf und Wasser fällt es daraus etwas verändert. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,55	56	75,52
Wasserstoff	5,43	23	5,06
Sauerstoff	19,02	$5\frac{1}{2}$	19,42.

Laurent gibt für diese Verbindung die sonderbare Formel $2Bz + \frac{3}{2}\dot{H}$, worin Bz Benzoyl bedeutet, und nennt sie aus diesem Grunde Hydrate de Benzoyle. Eine richtigere Rechnung wäre $4Bz + 3\dot{H}$ gewesen. Aus welchem Grunde er darin die Gegenwart von Wasser, als Wasser, annimmt, hat er nicht angegeben; denn er hat daraus kein Wasser abgeschieden. Ich habe sehr Ursache zu vermuthen, dass diese Analyse fehlerhaft ist, insofern wahrscheinlich ein Bestandtheil übersehen worden ist, nämlich Schwefel. Bei dem Einfluss der Schwefelsäure auf organische Körper werden Verbindungen gebildet, die Schwefel und Sauerstoff enthalten, analog mit Mitscherlich's Sulfobenzid. Da das Atomgewicht des Schwefels dem von 2 Atomen Sauerstoff so nahe gleich ist, so

Digitized by Google

kann es leicht stattfinden, dass man bei einer Verbrennungsanalyse den Schwefel, welcher dabei verloren geht, als Sauerstoff berechnet. Ich werde weiter unten beim Naphtalin einen Körper beschreiben, welcher diesem in Betreff der Zusammensetzung und Eigenschaften so ähnlich ist, dass man sie wohl für identisch halten könnte.

Laurent fand, dass dieser Körper, mit Kalihydrat gekocht, sich nicht darin auflöst, dass er aber, wenn die Lösung zu einem höheren Grade concentrirt wird, darauf schmilzt und dann wie ein Oel darauf schwimmt. Dieses Oel löst sich dann in der Lauge, wenn man mehr Wasser zusetzt, und Säuren fällen den aufgelösten Körper unverändert wieder aus. Das abgeschiedene Oel fand er aus 1 Atom des neuen Körpers (das Atomgewicht nach Laurent's Formel berechnet), 1 Atom Kali und 14 Atomen Wasser zusammengesetzt. In der Luft verliert es 4 Atome Wasser und schiesst mit den übrigen 10 Atomen allmälig an, die bei einer Temperatur von einigen Graden über + 100° abgeschieden werden können. Die trockne Verbindung enthält 17,5 Procent Kali. Das Oel ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Dieser Körper ist keine Säure, seine Lösung in Alkohol röthet nicht das Lackmus, und er verbindet sich nicht mit Ammoniak. Von Chlorgas wird er im Schmelzen verändert, er liefert einen im Wasser löslichen, krystallisirenden, und einen öläbnlichen in Alkohol und Aether löslichen Körper, welcher letztere sich auch in Kalihydrat auflöst und, daraus mit einer Säure gefällt, eine krystallisirende Substanz bildet, die nicht Benzoësäure ist.

Die in Wasser aufgelöste Schwefelsäure, welche nach der Behandlung des Bittermandelöls mit rauchender Schwefelsäure den vorhin erwähnten Körper abgeschieden hatte, gab nach dem Verdunsten bis zu einer gewissen Concentration eine auf der Oberfläche schwimmende, halbfeste Masse, die, in reinem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt, die von Winckler entdeckte Mandelsäure (Jahresb. 1838, S. 252) zu sein schien, welche aus 1 Atom Ameisensäure, 1 Atom Benzoylwasserstoff und, im wasserhaltigen Zustande, 1 Atom Wasser besteht, womit die Analyse sehr nahe übereinstimmte.

Mandelsäure, Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Bittermandelöl.

Laurent*) hat ferner das Alpha- und Beta-Harz aus Terpenthin, Unverdorben's Pininsäure und Silvinsäure, analysirt und Resultate erhalten, die vollkommen mit den Analysen, welche lange vorher von Liebig und von Trommsdorff mit diesen Harzen angestellt worden sind, übereinstimmen, dass nemlich beide $C^{20}H^{30}+2O$ sind. Diese Analysen scheinen Laurent unbekannt gewesen zu sein.

Harze. Pininsäure und Silvinsäure.

Laurent**) hat die Zusammensetzung des krystallisirten Animeharzes untersucht und sie auf folgende Weise gefunden:

Resina anime.

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	84,6	40	85,5
Wasserstoff	11,5	66	11,5
Sauerstoff	3,9	1	3,0.

0,9 Procent Abweichung in dem Kohlenstoffgehalt von der Rechnung gibt keinen grossen Be-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 324.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 314.

griff von der Genauigkeit der Formel oder des Versuchs.

Copalfirniss.

Böttger*) gibt folgende Vorschrift zu einem vortrefflichen Copalfirniss für Papparbeiten, Karten und feine polirte Holzarbeiten. Man zerreibt wasserhellen reinen Copal zum möglichst feinsten Pulver, übergiesst 4 Theile davon mit einer Auflösung von 1 Theil Campher in 12 Theilen Aether, verschliesst das Gefäss und schüttelt zuweilen um; wenn der Copal theils aufgelöst theils aufgeschwollen ist, setzt man 4 Theile Alkohol von 0,833 oder besser wasserfreien und 1/4 Th. rectificirtes Terpenthinöl zu. Dann schüttelt man sehr wohl um und der Firniss ist zum Gebrauch fertig. Nach einigen Tagen setzt sich daraus ein Ueberschuss von Copal ab, der durch Aether aufgeweicht worden ist, und lässt die überstehende Flüssigkeit wasserklar. Er ist nun in seiner Vollkommenheit. Die abgesetzte Schicht wird bei der nächsten Firnissbereitung aufgelöst. Er gibt einen Ueberzug, welcher klar und farblos wie Glas ist, dabei hart mit einem gewissen Grade von Biegsamkeit, so dass er nicht springt; aber er kann, wenn man es wünschen sollte, weniger hart gemacht werden, wenn man ein wenig klaren venetianischen Terpenthin zusetzt.

Caoutchouc, neue Art, es in einen emulsionsähnlichen Zustand zu versetzen.

Ein Caoutchouc-Fabrikant in London, **Sumers**, hat auf folgende Methode, das Caoutchouc in einen emulsionsartigen Zustand zu versetzen, ein Patent verlangt. Man zerschneidet das Caoutchouc in feine Theile, übergiesst diese mit concentrirtem kaustischen Ammoniak und lässt es damit 4

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 253.

Monate lang verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich der grösste Theil des Caoutchoucs gelöst. Die Lösung wird von dem noch nicht aufgelösten Theil abgegossen und im Wasserbade zur Verflüchtigung des Ammoniaks erhitzt, wobei das Caoutchouc im emulsionsartigen Zustande niederfällt, so fein vertheilt, dass die überstehende Flüssigkeit, die nach ungleich weit getriebener Verdunstung von stärkerer oder schwächerer Consistenz erhalten wird, ganz so, wie der natürliche Caoutchoucsaft, zur Hervorbringung von Caoutchouc-Ueberzügen oder von Caoutchouc-Instrumenten angewandt werden kann.

Pflanzenfarben. Versuche über die Farbstoffe, von Chevreul.

Ueber den Einfluss, welcher auf die zum Färben angewandten Farbstoffe von den Reactionsmitteln, denen sie beim täglichen Gebrauch oder bei sonstigen Gelegenheiten ausgesetzt sind, ausgeübt wird, hat Chevreul eine lange Reihe von Versuchen angestellt. Die Resultate davon hat er in einer der Academie der Wissenschaften zu Paris eingereichten Abhandlung: *Recherches sur la teinture*, mitgetheilt, aus welcher die Königl. Akademie einen besonderen Auszug erhalten hat. Sie zerfällt in 4 Abtheilungen:

Die erste dieser Abtheilungen enthält den Plan, welchen der Verfasser bei seinen Vorlesungen, an der Gobelin-Fabrik zu Paris, über die Anwendung der Chemie auf die Färbekunst befolgt.

Betrachtet man die Erscheinungen, welche diese Kunst darbietet, genauer, so findet man, dass ein Theil davon in das Bereich der Physik, ein anderer in das der Chemie gehört. Der *physikalische* Theil umfasst vorzüglich zwei Klassen von Erscheinungen, nemlich *die, welche durch*

Digitized by Google

Vermischung der Farben entstehen, und *die, welche in der Juxtaposition* oder Nebeneinanderlagerung der Farben, ihren Grund haben. Zu den ersteren gehört z. B. die Hervorbringung von Grün durch Vermischung von Blau und Gelb, oder von Schwarz durch Vermischung von Blau, Roth und Gelb, so wie die Wegnahme einer mehr oder weniger gelben Farbe bei einem weissen Zeug oder Papier durch Zusatz von einer ins Violette sich ziehenden blauen Farbe. In allen diesen Fällen fasst das Auge nur eine Farbe auf, nemlich die, welche durch die Vermischung entsteht. Wenn dagegen zwei Farben nur neben einander gelegt sind, so sieht das Auge sie beide, aber es beurtheilt sie ganz anders, als wenn jede derselben besonders in einem ungefärbten Licht gesehen wird. Dieser merkwürdige Umstand ist oft von grosser Wichtigkeit, wenn man z. B. zwei Zeuge neben einander hält, um den Unterschied ihrer Farbe zu bestimmen, oder wenn man beurtheilen will, ob die Nüancen in derselben Farbenskala gleich weit von einander entfernt sind, oder bei der Vergleichung einer und derselben Farbenart auf Zeugen, welche verschiedene Grundfarben haben. — Die *chemische* Theorie der Färbekunst ruht auf 4 besonderen Kenntnissen, nemlich auf der Kenntniss 1) der Körper, welche beim Färben mit einander in Berührung kommen; 2) der Umstände, unter welchen diese Körper wirksam sind; 3) der Phänomene, welche während der wechselseitigen Wirkung dieser Körper vorgehen können; 4) der Eigenschaften der hervorgebrachten gefärbten Verbindungen. Aber diese Theorie erfordert noch zu ihrer Vollendung eine Menge von

Untersuchungen, bei denen man auf mehrere Schwierigkeiten stösst, herrührend 1) von der Quantität der Stoffe, die sich beim Färben in dem Zeug befestigen und welche selten 1 Procent vom Gewicht des letzteren beträgt; 2) von der schwachen Verwandtschaft des Zeuges zu diesen Stoffen; 3) von der noch unvollkommenen Kenntniss von der Zusammensetzung einer Menge solcher Farbstoffe, die organischen Ursprungs sind, und 4) davon, dass von den letztgenannten Stoffen bei dem Färbungsprocesse viele erfordert werden. Diese Schwierigkeiten hat der Verfasser dadurch zu beseitigen gesucht, dass er die Stoffe, welche den Gegenstand seines Vorlesungscursus ausmachen, in 8 Abtheilungen klassificirt, deren jede eine besondere Abhandlung ausmacht, und welche so geordnet sind, dass sie einen allmäligen Uebergang von den einfachsten zu den schwierigsten Untersuchungen bilden. *Die erste dieser Abhandlungen* umfasst die Vorbereitung der Zeuge, die gefärbt werden sollen. *Die vier folgenden Abtheilungen* handeln nach einander von den wechselseitigen Wirkungen zwischen dem Zeug und den einzelnen Körpern, Säuren, Salzbasen und Salzen. *Die sechste Abtheilung* umfasst die Wirkungen, welche zwischen dem Zeug und Säuren, Basen oder Salzen in Verbindung mit solchen indifferenten Farbstoffen, welche durch Untersuchungen wohl bekannt und characterisirt worden sind, stattfinden. *Die siebente Abtheilung* enthält dieselben wechselseitigen Wirkungen, wenn der Farbstoff organischen Ursprung hat und in Betreff seiner Zusammensetzung nicht genau bestimmt ist. *Die achte oder letzte Abtheilung* handelt von dem Vermögen der gefärbten

Digitized by Google

Zeuge, die Einwirkung von Wärme, Licht, Wasser, Sauerstoff, Luft, Kochen und Reagentien zu vertragen.

Der Verfasser schliesst die *erste Abhandlung* mit einer klassificirten Darstellung der verschiedenen Grade von Vollkommenheit, zu welcher die industriellen Künste durch den Einfluss der Chemie gelangt sind; eine Zugabe, die jedoch nur indirecten Zusammenhang mit dem Hauptgegenstande der Abhandlung hat.

Die *zweite Abtheilung* enthält die Untersuchungen des Verfassers über die Quantitäten von Wasser, welche verschiedene Zeuge und deren Rohstoffe in Atmosphären von 65°, 75°, 80° und 100° Wassergehalt nach Saussure's Hygrometer aufnehmen. Die Zeuge oder die Stoffe, deren hygroscopisches Vermögen untersucht werden sollte, wurden erst in einem Glasrohr getrocknet, welches in einem Oelbad bis zu + 120° erhitzt gehalten wurde, während dem ein über Chlorcalcium getrockneter Luftstrom durch die Röhre getrieben wurde. Diese Operation wurde 3 Stunden lang fortgesetzt, welche Zeit hinreichte, um aus dem Zeug alle Feuchtigkeit zu entfernen. Auch wurden Versuche angestellt, das Zeug im Vacuum über Chlorcalcium zu trocknen, aber diese Methode hatte keine Vorzüge vor der ersteren. Die getrockneten Zeuge wurden auf eine solche Weise gewogen, dass sie während des Wägens vollkommen vor Luftzutritt geschützt waren, worauf sie in feuchte Atmosphären gebracht und darin 24 Stunden bis 20 Tage gelassen wurden. Die Resultate von diesen Versuchen hat der Verfasser in einer Tabelle aufgestellt. Die allgemeine Fol-

Digitized by Google

gerung, welche daraus gezogen werden kann, ist, dass der Unterschied in dem Gewicht der Feuchtigkeit, welche unter gleichen Umständen von verschiedenen Zeugen aufgenommen wird, nicht besonders bedeutend ist, in so fern sie nicht eine bedeutende Menge fremder Stoffe enthalten, wie es z. B. der Fall ist mit roher Seide oder Wolle, die nicht von Schweiss befreit worden ist. Es dürfte hinreichen, hier die Gewichte von Wasser anzuführen, welche 100 Theile der folgenden Zeuge als Maximum und als Minimum von Feuchtigkeit aufnehmen:

	Maximum	Minimum
Zeug von Hanf	35,40	24,34
Leinen . . .	32,87	25,65
Baumwolle . .	30,87	23,30
Seide . . .	33,20	28,91
Wollenzeug .	36,70	28,01.

In einer Einleitung zu der *dritten*, *vierten*, *fünften* und *sechsten Abtheilung* (wovon die beiden letzteren noch nicht hier her gelangt sind) wird angedeutet, dass in diesen die Veränderungen, welche die Farben von den allgemeinsten Agentien, als reinem Wasser, atmosphärischer Luft, Sonnenlicht und Wärme erleiden, zu beschreiben seien. Der Verfasser schreibt diese Veränderungen drei Ursachen zu 1) einem unwägbaren Agens, als Wärme, Licht, Elektricität; 2) der wechselseitigen Verwandtschaft der Körper; 3) der katalytischen Kraft.

Die dritte Abtheilung enthält die Wirkung des Wassers auf gefärbte Zeuge. — Bei gewöhnlicher Lufttemperatur hat reines und vollkommen luftfreies Wasser nur auf solche gefärbte Zeuge

Digitized by Google

Wirkung, aus denen die Farbe durch Wasser ausgezogen werden kann, entweder gänzlich, oder, wie gewöhnlich, nur theilweise. Wolle, theils mit Alaun allein, theils mit Alaun und Weinstein gebeitzt, und mit Wau, Gelbholz, Orlean, Orseille, Brasilienholz, Blauholz, Krapp und Cochenille gefärbt, wurde in destillirtem Wasser aufbewahrt. Nach Verlauf eines Monats fand sich, dass keine dieser Farbenproben eine Veränderung erlitten hatte, und auch nach 3 Jahren waren diese Proben noch fast ganz unverändert. Wenn dagegen die Farbenproben in mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser gelegt wurden, so wurden folgende Resultate schon nach Verlauf einiger Tage erhalten: Mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Wolle war vollkommen ausgebleicht, aber sie wurde in der Luft wieder blau. Auch verlor mit Orseille gefärbte Wolle ihre Farbe und bekam sie beim Zutritt der Luft wieder. — Nach einem Monat war die Farbe einer mit Brasilienholz gefärbten Wolle sehr abgeblasst. — Nach drei Jahren war eine mit Orseille gefärbte Wolle ganz ausgebleicht. Das Wasser war noch mit Schwefelwasserstoff gesättigt. In Berührung mit Luft wurde die Farbe ohne merkliche Veränderung wiederhergestellt. Mit Brasilienholz gefärbte Wolle war sehr gebleicht. Das Wasser enthielt noch Schwefelwasserstoff. Luft stellte die Farbe nicht wieder her. Mit Orlean gefärbte Wolle hatte alle Farbe verloren. Das Wasser enthielt kein Schwefelwasserstoff mehr. Die Farbe kam in der Luft nicht wieder. — Bei allen diesen Versuchen betrug das Wasser 500 Mal so viel, als das Zeug. Aber der Verfasser hält es für mög-

lich, dass andere Resultate hätten entstehen können, wenn die Wassermenge so bedeutend gewesen wäre, dass sie, im Vergleich mit dem Gewicht des Zeuges, hätte für unendlich gross betrachtet werden können; wie es z. B. stattfindet, wenn Wolle, worin Cochenillroth oder Krapproth mit Zinnsalz befestigt worden sind, einer grossen Wassermasse ausgesetzt wird. Die Wolle verliert dann Säure und gelbe Farbe, wobei sie bestimmter roth wird oder einen Stich in Carmoïsin bekommt.

Die *vierte Abtheilung* enthält die Veränderungen, welche Curcuma, Orlean, Saflor, Orseille, schwefelsaurer Indigo, Indigblau und Berlinerblau auf Baumwolle, Seide und Wolle durch Einwirkung des Lichts, der atmosphärischen Luft und des Wasserstoffgases erleiden. Eine jede Farbenprobe wurde im Vacuo über Chlorcalcium gesetzt, in trockne Luft über Chlorcalcium, in mit Wassergas gesättigte Luft, in die Atmosphäre, in reines Wassergas, in trocknes Wasserstoffgas, in mit Wassergas gesättigtes Wasserstoffgas. Die bei diesen Versuchen gemachten zahlreichen Beobachtungen sind in 7 Tabellen aufgestellt, für jeden angewandten Farbstoff eine; um aber dem Leser die Mühe zu ersparen, aus diesen Tabellen die Schlussresultate zu bekommen, so hat der Verfasser diese, als Fortsetzung dieser Abhandlung, in 7 besondere Klassen geordnet, nemlich in Rücksicht 1) auf dieselbe Art Zeug mit verschiedenen Farben; 2) auf dieselbe Farbe auf verschiedenen Zeugen; 3) auf die Wirkung des Lichts und der wägbaren Agentien auf dieselbe Art von Farbe und Zeug, aber unter den vorhin bemerkten ver-

Digitized by Google

schiedenen Umständen; 4) auf die Theorie des Bleichens; 5) auf die Versuche zur Prüfung der Dauerhaftigkeit der Farben; 6) auf die Verwahrung gefärbter Zeuge; und 7) auf die Phänomene der organischen Natur. Einer jeden von diesen Klassen ist ein besonderes Kapitel gewidmet. Ich will in der möglichsten Kürze die in diesen Kapiteln vorkommenden Versuche und Ansichten anführen.

1. Bei der Vergleichung verschiedener Farben auf einerlei Zeug haben sich folgende Phänomene gezeigt. *Indigblau* auf Baumwolle, Seide und Wolle erhält sich im Vacuo, auch wenn es dem Lichte ausgesetzt ist. *Berlinerblau* wird unter denselben Umständen weiss, aber es bekommt seine Farbe in der Luft wieder. *Curcuma* verändert sich im Vacuo unter dem Einfluss des Lichts, und bekommt seine Farbe an der Luft nicht wieder. *Orseille*, *Saflor* und *Orlean* vertragen das Licht im Vacuo unter denselben Umständen, bei denen Curcuma die Farbe verliert. *Schwefelsaurer Indigo* auf Wolle verträgt nicht das Licht im Vacuo und in feuchter Luft, während dagegen das *Indigblau* keine oder eine höchst geringe Veränderung erleidet. *Orseille* auf Wolle und Seide erhält sich in feuchter Luft besser, als *Orlean* und *Saflor*. Die Veränderlichkeit der Farbstoffe organischen Ursprungs ist jedoch zu verschieden, um für einen, allen gemeinschaftlichen Character, zum Unterschied von farblosen Stoffen desselben Ursprungs angenommen werden zu können; und es ist, auf einer anderen Seite, ein grosser Irrthum, der Unveränderlichkeit farbloser Stoffe unter solchen Umständen zu trauen,

Digitized by Google

bei denen die gefärbten sich verändern. Man glaubt zwar gefunden zu haben, dass die letzteren den Einfluss des Lichts weniger ertragen, als die ersteren, aber wenn solche Beobachtungen an einem Farbstoff gemacht werden, der im Vergleich mit dem Zeug, worauf er befestigt ist, eine geringe Menge ausmacht, so kann es leicht geschehen, dass gleichzeitig mit dem Farbstoff auch ein Theil des Zeuges sich verändert, ohne dass diese letztere Veränderung bemerkbar wird, während dagegen das Ausbleichen der Farbe ein stets stark in die Augen fallendes Phänomen ist. Um zu zeigen, wie leicht man bei der Beurtheilung der grösseren oder geringeren Dauerhaftigkeit einer Farbe irre geführt werden kann, mag der Indigo als ein Beispiel dienen. Mit Indigo dunkelblau gefärbtes Tuch wird im Allgemeinen für die dauerhafteste Farbe gehalten, die man kennt. Färbt man jedoch Wolle oder noch mehr Seide und Baumwolle mit Indigo nur hellblau, so wird diese Farbe durch Licht und durch die Atmosphäre bald zerstört. Wären also die mit Indigo gefärbten Tücher, welche man benutzt, nur hellblau, so würde man sagen, der Indigo sei eine empfindliche Farbe.

2. In Rücksicht auf dieselbe Farbenart auf verschiedenen Zeugen ist man im Allgemeinen der Meinung, dass Wolle die grösste, und Baumwolle, Leinen und Hanf die geringste Verwandtschaft zu dem Farbstoff hätten, und man hat behauptet, dass die Anwendung von Thierstoffen beim Färben des sogenannten Türkischen Roths auf Baumwolle zum Zweck habe, die Baumwolle, wie man zu sagen pflegt, zu animalisiren und dadurch ihre

Verwandtschaft zu dem Farbstoff des Krapps zu vermehren. Dies ist jedoch eine nicht hinreichend gegründete Vermuthung, und beruht auf 2 Umständen: Man hat nemlich beobachtet, theils dass Wolle die Farbe leichter als Pflanzenstoffe und auch Seide aufnimmt, theils dass Wolle dem Lichte und im Allgemeinen allen Agentien, die die Farbe wegnehmen können, besser widersteht als die letzteren. Die Erfahrung des Verfassers hat auch dargelegt, dass das, was man in der erwähnten Rücksicht vermuthet hat, im Allgemeinen nicht gültig ist, und beweist dies aus folgenden Resultaten seiner Versuche: Der Orlean ist auf Baumwolle und Seide dauerhafter als auf Wolle, die der Seide analoger ist als der Baumwolle. Saflor ist auf Pflanzenstoffen dauerhafter als auf Thierstoffen; mit Orseille findet das Umgekehrte statt. Schwefelsaurer Indigo erhält sich besser auf Seide als auf Wolle und Baumwolle; wogegen Indigblau sich umgekehrt verhält, wenn es in trockner Luft dem Lichte ausgesetzt ist. Diese Beispiele zeigen hinreichend, dass man keine absolute Affinitätsskale zwischen Wolle, Seide und Baumwolle und Farbstoffen im Allgemeinen entwerfen kann. Der Verfasser zeigt jedoch durch mehrere Thatsachen, dass das Zeug auf die Dauerhaftigkeit der Farbe Einfluss haben müsse; entweder geschieht dies durch die Verwandtschaft oder durch ein Vermögen des Lichts, in gewissen Fällen in dem Zeuge eine katalytische Kraft zu erregen. Der Gegenstand ist im Uebrigen nicht genau ausgemittelt, weshalb der Verfasser neue Untersuchungen vorgenommen hat, um zu einer genaueren Kenntniss darüber zu gelangen.

Digitized by Google

3. Die vorzüglichsten Resultate von der Wirkung des Lichts und der wägbaren Agentien auf denselben Farbstoff und dasselbe Zeug, aber unter den vorhin erwähnten ungleichen Umständen, sind folgende: *Im Vacuo* hat das Sonnenlicht fast keine Wirkung auf mit Indigo, Orseille und Saflor gefärbte Wolle, Seide und Baumwolle, auf mit Orlean gefärbte Seide und Baumwolle, und auf mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Seide gehabt, wiewohl diese Farbenproben 2 Jahre lang der Einwirkung des Lichts ausgesetzt gewesen waren, und man im Allgemeinen die meisten dieser Farben sehr veränderlich gefunden hatte. — *In trockner Luft* bewirkt das Licht viel stärkere Veränderungen als im Vacuo, aber nicht gleich auf alle Farben. *In feuchter Luft* äusserte das Licht nicht bemerkbar grössere Wirkung, als in trockner Luft, auf Berlinerblau und Indigo auf Wolle, Orseille, Curcuma und Saflor auf Wolle, Seide und Baumwolle; aber dagegen eine viel stärkere Wirkung auf Indigo, Curcuma und Orlean auf Baumwolle, und schwefelsauren Indigo auf Wolle, Seide und Baumwolle. *In der Atmosphäre* war die Wirkung des Lichts auf mit Berlinerblau, Saflor und Indigo gefärbte Wolle beinahe gleich mit der in trockner Luft. Dagegen war sie stärker auf mit Indigo gefärbte Baumwolle und Seide, auf mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Seide, auf mit Orseille, und Curcuma gefärbte Wolle und Seide, und auf mit Orlean gefärbte Wolle, Seide und Baumwolle. Sie war beinahe gleich mit der in feuchter Luft auf mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Wolle und Baumwolle, auf mit Indigo gefärbte Baumwolle und Seide, und auf mit Orlean

Digitized by Google

gefärbte Wolle und Seide; aber dagegen grösser auf Saflor, Orlean und besonders auf Curcuma und Orseille, wenn diese Farbstoffe auf Wolle und Seide befestigt waren, und schwächer auf mit Curcuma, Orlean, Saflor und Orseille gefärbte Baumwolle. *Im Wassergas allein* bleichte Licht das Berlinerblau viel schneller, als im Vacuo, wobei sich eine braune Substanz in der Flasche, worin die Farbenprobe verwahrt wurde, absetzte. Am merkwürdigsten sind die Veränderungen, welche das Curcuma durch den Einfluss des Lichts im Wassergas erlitt. Diese Farbe wurde zuerst höher und röthlich, darauf aber blasser. Sie erhielt sich jedoch länger als in feuchter Luft und im Vacuo, was um so bemerkenswerther ist, da Curcuma auf Seide und Wolle eher im Wassergas gebleicht wurde als im Vacuo. Orlean wurde in Wassergas langsamer als in feuchter Luft verändert, und erhielt sich darin besser auf Seide, als auf Baumwolle. Saflor auf Baumwolle wurde in Wassergas sehr langsam gebleicht, und darin weniger verändert, als in feuchter Luft, aber schneller auf Seide und insbesondere auf Wolle, als auf Baumwolle. Orseille bekam eine andere Nüance in Wassergas, schien aber auf Seide und Wolle nicht blasser zu werden, wogegen sie auf Baumwolle etwas blasser wurde. Im Allgemeinen hat das Wassergas allein weniger Einfluss auf gefärbte Zeuge als Wassergas und Luft zusammen. *In trocknem Wasserstoffgase* verhielten sich die mit Curcuma, Orlean, Saflor und Orseille gefärbten Zeuge gleichwie im Vacuo. *In Wasserstoffgas* und *Wassergas* zusammen wurden beinahe gleiche Resultate erhalten, wie in Wassergas allein.

Digitized by Google

4. In Betreff der Theorie des Bleichens des Zeuges zeigt der Verfasser die Nothwendigkeit einer vollständigeren Kentniss sowohl der Zusammensetzung des zu bleichenden Zeuges als auch der Wirkung der verschiedenen Bleichmittel. Nach der Meinung des Verfassers muss man zuerst die Wirkung des Bleichmittels auf bereits bekannte künstlich gefärbte Stoffe studiren und nicht die Bleichungstheorie auf bloss directe Untersuchungen der eigenthümlichen Farbstoffe ungebleichter Zeuge zu gründen suchen. Die Mittel, welche man in den Bleichereien anwendet, dürfen nicht bloss als auf die Stoffe, welche aus dem Zeuge weggenommen werden sollen, wirkend betrachtet werden; sie wirken auch auf das weisse Zeug, und die Bleichung beruht darauf, dass diese letztere Wirkung viel geringer ist, als die auf den Farbstoff. Der Verfasser führt die Umstände an, unter welchen verschiedene Farben durch Einwirkung von Licht, Luft und Wasser gebleicht werden können.

5. Um die relative Dauerhaftigkeit der Farben mit Bestimmtheit beurtheilen zu können, hält es der Verfasser für nothwendig, auf die vorhergehende Weise auch andere Farben, als welche von ihm bereits geprüft worden sind, zu untersuchen.

6. In Rücksicht auf die Verwahrung gefärbter Zeuge führt der Verfasser nur an, dass ein zwischen ein gefärbtes Object und das Licht gestelltes Glas die Einwirkung des Lichts bedeutend schwäche und dass die Bedeckung eines dunkel gefärbten Zeugs zum Schutz der gefärbten Gegenstände kräftig beitrage, während dagegen das blei-

Digitized by Google

chende Vermögen des Lichts von einem weissen Zeug nur unvollkommen gehindert werde.

7. In diesem letzten Kapitel dieser Abhandlung zieht der Verfasser aus seinen vorhergehenden Versuchen den Schluss, dass sich bei den lebenden organisirten Wesen mehrere Phänomene äussern, die nicht bloss auf dem Lichte beruhen, sondern auch zugleich auf den wägbaren Agentien, auf dieselbe Weise, wie es mit den Farben der Fall ist. Dadurch veranlasst macht der Verfasser einige Anmerkungen in Betreff des Anbau's der Pflanzen, die jedoch mit dem Gegenstande dieser Abhandlung, der Färbekunst, wenig Zusammenhang zu haben scheinen.

Farbe der Blumen.

Hope*) hat einige Untersuchungen über die Farbstoffe der Blumen angestellt. Der bis jetzt bekannt gemachte Theil enthält nur Reactions-Prüfungen, ein zukünftiger Theil soll die Farbstoffe selbst abhandeln. Aus den Reactions-Prüfungen hat er folgende Resultate abgeleitet. Die Blumen enthalten eine nicht gefärbte Substanz, die durch Säuren roth und durch Alkali grün oder gelb wird. Diese nennt er *Chromogèn*; aber er nimmt an, dass sie aus zwei Arten bestehe, einer die durch Säuren roth wird, dem *Erythrogèn*, und einer anderen, die durch Alkali gelb wird, dem *Xanthogèn*. Im Uebrigen findet er, dass diese rothen und gelben Farben bei verschiedenen Blumen von wesentlich verschiedenen Characteren sein können. Alle Blätter enthalten Xanthogèn.

Er hat seine Resultate in 10 Tabellen aufgestellt, das Einzelne der Resultate der Reactions-

*) Journ. für pract. Chemie, X, 269.

Digitized by Google

Prüfungen enthaltend. Ich werde es nicht versuchen, darüber Bericht zu geben. So lange die eigenthümlichen Farbstoffe der Blumen nicht abgesondert und in Betreff ihrer Eigenschaften besonders examinirt worden sind, dienen solche allgemeine Zusammenstellungen zu nichts. Erst nach einer solchen Untersuchung können Resultate aus den Reactions-Prüfungen gezogen werden. Bis dahin können sie nur als zusammengebrachte Worte betrachtet werden, die zu einer Meinung geordnet werden müssen. Wir müssen also den letzteren Theil dieser Arbeit abwarten, um darüber Bericht zu geben.

Ich habe eine Untersuchung des Blattgrüns angestellt*), zu dessen Isolirung ich mich der von Clamor-Marquart angegebenen Thatsache, dass es in concentrirter Salzsäure löslich ist, bediente. Dadurch glückte es mir, dasselbe von allen den vegetabilischen Stoffen zu isoliren, die neben dem Blattgrün durch Aether oder Alkohol aus den Blättern ausgezogen werden. Diese Versuche haben dargelegt, dass das, was verschiedene Chemiker unter dem Namen Chlorophyll beschrieben haben, nichts anderes gewesen ist, als Harz, Wachs oder ein Fett, gefärbt durch Blattgrün, und dieses hat von den Eigenschaften, die man dem Chlorophyll beigelegt hat, wenige oder keine andere als die Farbe. Man erhält es in 3 Modificationen. Blattgrün.

Wenn frische Blätter, ich wandte die Blätter des Elsebeerbaums, *Pyrus Aria*, an, in einem Robiquet'schen Extractions-Apparate mit Aether ausgezogen werden und man die Aetherlösung

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1837, p. 113.

destillirt, bis nur noch ein geringerer Theil davon übrig ist, so ist ein grosser Theil der aufgelösten Stoffe ausgefällt, man hat eine schwarzgrüne Auflösung und einen Niederschlag von gleicher Farbe. Wird der Niederschlag auf ein Filtrum genommen, abtropfen gelassen, mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen, so lange er dunkelgrün durchgeht, oder bis die Lösung gelbgrün wird, so hat man hauptsächlich eine von den Modificationen in der Lösung. Wird der Alkohol im Wasserbade bis zur Trockne abdestillirt und der Rückstand mehrere Male nach einander mit Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht behandelt, so wird der grösste Theil davon mit schöner smaragdgrüner Farbe aufgelöst. Die filtrirte Lösung gibt beim Verdünnen mit Wasser einen hell graugrünen Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen beinahe schwarz wird und sich in Alkohol und Aether schwierig und mit einer sehr hässlichen schwarzgrünen Farbe auflöst. Diese dunkle Farbe rührt von zersetztem Blattgrün her. Wenn es aber hierauf mit einer starken Lauge von Kalihydrat bei $+60^{\circ}$ bis $+80^{\circ}$ einige Stunden lang digerirt, diese Lauge dann mit Wasser verdünnt und noch eine Weile digerirt wird, so bekommt man eine schön grasgrüne Auflösung, wobei der dunkle Stoff ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt werden kann. Essigsäure fällt, wenn man damit die Kalilösung gelinde übersättigt, das Blattgrün in durchscheinenden, schön grasgrünen Flocken aus, die ohne vorhergehendes Trocknen mit Alkohol oder Aether schön grüne Auflösungen bilden, die beim freiwilligen Verdunsten das Blattgrün mit einer schön dunkelgrünen Farbe zurücklassen. Werden

sie vor dem Auflösen getrocknet, so ist das Aufgelöste mehr blau als grün.

Es scheint nun in demselben Zustande zu sein, wie in den frischen Blättern, und es besitzt folgende Eigenschaften: Es ist in Alkohol und Aether löslich, der Alkohol löst jedoch am meisten. Von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure wird es mit einer schön grünen Farbe aufgelöst und Wasser fällt es daraus wieder. Die Salzsäure kann davon abgedunstet werden mit Zurücklassung von Blattgrün. Von kochender Essigsäure wird es mit grüner Farbe aufgelöst, beim Erkalten fällt es grösstentheils und durch Wasser vollkommen daraus wieder nieder. Es verbindet sich mit kaustischen Alkalien, die Verbindung ist schön grün, fällt grösstentheils aus einer sehr concentrirten Lösung durch überschüssiges Hydrat nieder, und kann nach dem Abgiessen der Lauge in Wasser aufgelöst werden. Es verbindet sich mit Erden und Metalloxyden, und kann mittelst Alaun-Beitzung auf Wolle befestigt werden, die davon schön grün wird, aber die Farbe bleicht leicht aus. Durch Chlor wird es zerstört und anfänglich in ein gelbes und darauf in ein farbloses Fett verwandelt. Durch Bleichen an der Sonne wird es gelb. Gewisse Umstände lassen vermuthen, dass es in Blattgelb verwandelt werde, was aus 2 Gründen schwierig mit Sicherheit zu entscheiden ist, nemlich 1) weil Blattgelb in den frischen Blättern enthalten ist, und 2) weil auch das Blattgelb zu einem farblosen Fett ausgebleicht wird.

Die andere Modification wird erhalten, wenn man die abgegossene Aetherlösung zur Trockne

Digitized by Google

verdunstet, mit dem nach dem Auslaugen mit wasserfreiem Alkohol gebliebenen Rückstand vermischt und mit Salzsäure von 1,19 behandelt, so lange diese Säure sich damit grün färbt. Wird diese Lösung mit Wasser vermischt, so fällt ein grosser Theil nieder, aber in dem sauren Wasser bleibt viel zurück. Wird der Niederschlag mit Salzsäure von 1,14 behandelt, so färbt sich diese grün und lässt eine weiche, schwarze oder schwarzgrüne Substanz zurück, von der die Säure bei fortgesetzter Einwirkung nur gelblich wird. Diese saure Lösung wird wenig oder nicht durch Wasser gefällt, und sie behält ihre schön grüne Farbe. Aus den gesammelten verdünnten Lösungen wird es durch eingelegten Marmor gefällt. Ein Theil bleibt jedoch immer in der Flüssigkeit zurück. Das Ausgefällte besitzt eine schmutzige, aus Gelb, Braun und vielem Grün zusammengesetzte Farbe. Ich halte dieses für das Blattgrün des trocknen Laubes, und es scheint durch die Veränderung des vorhergehenden zu entstehen.

Seine Eigenschaften sind folgende: Unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol mit einer blauen in Purpur sich ziehenden Farbe, in Aether mit einer rothblauen, in concentrirter Essigsäure mit einer tief dunkelblauen, in Schwefelsäure und Salzsäure mit einer schön grünen Farbe; aus der Schwefelsäure wird es durch Wasser theilweise ausgefällt, aber nicht aus der Auflösung in Salzsäure. Mit Alkalien gibt es Lösungen mit dem Farbenton des trocknen Laubes, wiewohl es sich gegen Basen im Uebrigen wie das vorhergehende verhält. Mit Alaun gebeitzte Wolle färbt es mit der Farbe der trocknen Blätter. Zieht man alte

trockne Blätter mit Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht aus, so bekommt man eine grüne Lösung, die diese Modification von Blattgrün enthält.

Die dritte Modification ist in dem Theil des aus einer Lösung in Salzsäure von 1,19 mit Wasser entstandenen Niederschlags enthalten, welcher darauf nicht von einer Salzsäure von 1,14 aufgenommen worden ist. Er ist eine weiche, klebrige Masse, die einem Fett gleicht, er ist unlöslich in Wasser, löst sich auf in Alkohol und Aether mit einer schön dunkelgrünen Farbe und bleibt nach deren Verdunstung in der Wärme hart und dunkelgrün zurück, zieht aber Feuchtigkeit aus der Luft an, wird wieder weich und klebrig, wiewohl nicht löslich. Von Schwefelsäure wird er mit braungrüner Farbe aufgelöst und unverändert daraus gefällt, von Salzsäure in nur sehr geringer Menge und mit einer gelben Farbe, von Essigsäure beim Kochen mit ähnlicher Farbe, wie von Schwefelsäure und durch Wasser unverändert daraus gefällt. Zu Alkali verhält er sich wie das vorhergehende. Wahrscheinlich enthalten die Blätter des Elsebeerbaums ursprünglich diese Modification von Blattgrün, und sie ist wahrscheinlich die Ursache der dunkleren Farbe, welche diese Blätter vor vielen anderen grünen Blättern und Pflanzen haben.

Das Blattgrün besitzt also die Eigenschaften eines vegetabilischen Farbstoffs. Keine von den Modificationen schmilzt bei $+200^{\circ}$, sie ertragen diese Temperatur, aber sie fangen ein wenig darüber an, eine trockne Destillation zu erleiden. Sie verbinden sich in bestimmten Verhältnissen mit Säuren und Salzbasen, und ihre Atom-Zusammensetzung dürfte also leicht zu bestimmen sein,

Digitized by Google

woran ich durch Mangel an Material verhindert wurde, weil meine Versuche zur Winterszeit mit einer im Sommer bereiteten Aetherlösung angestellt wurden, und die Blätter nicht viel mehr Grün enthalten, als ungefähr unsere gefärbten Zeuge von darauf befestigten Farbstoffen aufgenommen haben. Das Blattgrün zeigt Spuren von Reduction mit Zink und Salzsäure, und darauf folgender Oxydation, aber es wird durch eine zu weit gegangene reducirende Einwirkung leicht zerstört.

Im Uebrigen fand ich in dem Aetherextract der Blätter Blattgelb, weisses, festes Fett, einen schön gelben, in Wasser löslichen Extractivstoff, und Caoutchouc. Das Blattgelb und das weisse feste Fett scheinen nichts anderes zu sein, als progressive Zerstörungsproducte des Blattgrüns, in welche dieses durch den Einfluss der Luft und des Lichts verwandelt wird. Das Gelbwerden im Herbst oder bei abnehmender Vegetation ist dann nichts Anderes, als aufgehörte Wiedererzeugung von Blattgrün. Die verschiedenen Nüançen von Grün der Blätter rühren offenbar von diesen Modificationen von Blattgrün und den ungleichen relativen Verhältnissen von Blattgelb her.

Krapproth. Schwartz *) hat gefunden, dass, wenn ein Stück ächt türkisch roth gefärbtes Zeug mit einem Gemisch von 10 Theilen Alkohol und 1 Th. Schwefelsäure behandelt wird, indem man es in hinreichender Menge aufgiesst, so dass das Zeug durchfeuchtet ist, und erhitzt, bis es ins Kochen gekommen ist, sich die auf dem Zeuge befestigte

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 22.

Farbe darin auflöst und gelb wird. Eine einzige Wiederholung mit einer neuen Quantität des sauren Alkohols lässt das Zeug farblos zurück. Die Säure verbindet sich mit dem basischen Beitzungsmittel und der Farbstoff löst sich in dem Alkohol auf. Wird dann die Flüssigkeit so genau wie möglich mit Ammoniak neutralisirt, was man leicht erkennt, da der geringste Ueberschuss von Ammoniak die Farbe in Violett umändert, so setzt sich schwefelsaures Ammoniak ab, und, wenn man dann die Flüssigkeit abdestillirt, bis nur noch eine geringere Menge davon übrig ist, und diese mit Wasser vermischt, so erhält man einen Niederschlag, der, vollkommen ausgewaschen, reines Krapproth ist, welches nach starkem Trocknen krystallinisch wird. Hat man die Farbe aus einem Zeug gezogen, welches den Spülungsprocess durchgegangen ist, mittelst Behandlung mit Seifenlösung, so enthält der gefällte Farbstoff eine Einmischung von fetten Säuren, die sich also bei diesem Process mit dem Farbstoff verbunden und damit auf dem Zeug befestigt haben. Schwartz fand dabei nur eine einzige Art von Krapproth, welche Nüance von Roth das Zeug auch hatte. Wenn er aber seinen Schluss dahin ausdehnt, dass der rothe Farbstoff des Krapps nichts mehr als eine einzige unvermischte Pflanzensubstanz sei, so hat er eigentlich aus den Versuchen mehr geschlossen, als sie beweisen können, weil die Färbungsmethode darauf ausgeht, vorzugsweise einen der Farbstoffe mit Ausschluss der anderen zu befestigen.

Schwartzenberg*) hat durch ausführliche Indigo.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 32.

Versuche mit dem Indigo, als technischem Farbstoff, dargelegt, dass die im gewöhnlichen, im Handel vorkommenden Indigo enthaltenen Stoffe auf die Güte der Farbe keinen Einfluss haben. Das Indigbraun wird von der Farbenküpe nicht aufgelöst, sondern von der Kalkerde zurückgehalten; der Indigleim wird zwar von der Küpe aufgelöst, aber er bleibt bei der Befestigung des Farbstoffs auf das Zeug in der Auflösung zurück. Das Indigroth für sich selbst in der Küpe unlöslich, wird jedoch durch die Gegenwart von Indigblau theilweise aufgelöst und fällt mit diesem beim Färben nieder, aber es schadet dem Farbenton nicht, und gereinigter oder sublimirter Indigo liefert beim Färben dieselben Farbennüançen, wie die gewöhnliche Handelswaare.

Theïn und Caffeïn.

Die Vermuthung, welche ich im letzten Jahresberichte, S. 303 anführte, dass nemlich Theïn und Caffeïn ein und dieselbe Substanz sein möchten, hat Mulder*) veranlasst, die Untersuchung über die Zusammensetzung des Theïns wieder aufzunehmen und dasselbe mit dem Caffeïn zu vergleichen, woraus sich das Resultat herausgestellt hat, dass sie wirklich nicht allein isomerisch, sondern auch identisch sind. Die Zusammensetzung lässt sich am einfachsten mit der Formel $C^4H^5N^2 + O$ ausdrücken, nach welcher es das Oxyd des Radicals $C^4H^5N^2$ sein würde, und das Atomgewicht 613,983 wäre. Will man aber das doppelte Atomgewicht annehmen, so könnte man sich die Vorstellung machen, dass es eine Verbindung sei von Aethyloxyd mit einer allerdings noch nicht

*) Privatim mitgetheilt.

bekannten Säure, zusammengesetzt aus 2 Doppelatomen Cyan und 1 Atom Sauerstoff, also ein cyanigsaures Aethyloxyd.

1 Atom cyanige Säure	$= 4C + 4N + O$
1 Atom Aethyloxyd	$= 4C + 10H + O$
1 Atom cyanigsaures Aethyloxyd	$= 8C + 10H + 4N + 2O$.

Um aber eine solche Zusammensetzungsansicht zu bestätigen, wäre es nöthig, dass eine so zusammengesetzte Säure bekannt sei, oder vor Allem, dass durch Behandlung mit Alkali daraus Alkohol erhalten werden könnte, was jedoch noch nicht bekannt ist.

Wird Theïn und Caffeïn mit Wasser und Barythydrat gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, während sich kohlensaure Baryterde bildet. Untersucht man die Lösung bevor noch die Ammoniak-Entwickelung beendigt ist, so findet man nach der Ausfällung der Baryterde durch Kohlensäure, dass in der Lösung neben unverändertem Theïn zwei Barytsalze enthalten sind, wovon die Säure des einen Cyansäure zu sein, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von cyansaurem Silberoxyd zu geben scheint, und die des anderen Ameisensäure, von der das Silber in kurzer Zeit reducirt wird. Wird das Kochen mit Barythydrat fortgesetzt, so bleibt am Ende nur ameisensaure Baryterde übrig, während die Cyansäure gänzlich in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt wird. Es bleibt noch übrig, die Quantitäten zu bestimmen und den Verlauf der Umsetzung dieser Bestandtheile zu erforschen. Immer bleibt es bemerkenswerth, dass diese, verschiedenen Familien angehörenden Pflanzen den-

Digitized by Google

selben, im Pflanzenreich selten vorkommenden stickstoffhaltigen Körper enthalten, und dass der Mensch gerade diese zwei zum täglichen Genuss gewählt hat. Es ist wahrscheinlich, dass die stickstoffhaltige Substanz eine wichtige Rolle in der thierischen Oeconomie spielt, und dass ein gewisses instinctartiges Gefühl den Menschen bestimmt hat, sie vor allen auszuwählen, zumal es durchaus nicht geglückt ist, sie solidarisch durch etwas Anderes zu ersetzen.

Robiquet und Boutron*) empfehlen folgende Methode, diesen Körper aus Caffée auszuziehen. Man trocknet die Bohnen so hart, dass sie zu einem feinen Pulver gemahlen werden können. 500 Grammen des feinen Caffëepulvers werden mit 2 Liter (ungefähr 6 Quart) Wasser zweimal und jedes Mal 20 Minuten lang gekocht. Die Decocte werden filtrirt und die freie Säure darin mit einigen Tropfen kohlensauren Natrons neutralisirt, worauf man ein starkes Galläpfeldecoct zusetzt, so lange dadurch ein käsiger Niederschlag gebildet wird. Fällt dieser nicht nieder, sondern erhält er sich aufgeschlämmt, so verbessert man dieses entweder durch ein wenig kohlensaures Alkali, im Fall die Säure nicht richtig gesättigt worden war, oder durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure, im Fall zuviel Alkali hinzugekommen war; der Niederschlag wird gewaschen, dann mit 30 Grammen trocknen Kalkhydrats in einem Mörser vermischt, das Gemisch hierauf mit Alkohol ausgekocht, der, abdestillirt, das Caffeïn grünlich zurücklässt; durch Umkrystallisirung wird es farb-

*) Journ. de Pharm. XXIII, 108.

Digitized by Google

los erhalten. Durch Anwendung dieser Methode verglichen sie den ungleichen Caffeïngehalt in verschiedenen Caffécsorten und fanden in 500 Grammen:

Caffée von	Martinique	1,79 Grm.
	Alexandrien	1,26
	Java . . .	1,26
	Mocka . .	1,06
	Cayenne .	1,00
	St. Domingo	0,85

Wahrscheinlich sind diese Unterschiede nicht constant, sondern beruhen auf ungleich fruchtbarem Erdreich, ungleich günstiger Witterung für die Ernte und anderen veränderlichen Umständen.

Im Jahresbericht 1823, S. 112 erwähnte ich einer krystallisirten Substanz, die von Henry und Caventou in der Wurzel von *Gentiana lutea* gefunden und von ihnen Gentianin genannt worden war. Sie hielten sie für den eigentlich wirksamen, bitteren Bestandtheil der Wurzel. Diese Substanz ist nun ausführlicher von Trommsdorff d. J. *) untersucht worden. Er hat gefunden, dass sie in reinem Zustande keine Bitterkeit besitzt und dass sie mit Alkalien und Salzbasen zu eigenthümlichen, gelben, krystallisirenden Verbindungen vereinigt werden kann, wiewohl sie nicht die Eigenschaft hat, Lackmuspapier zu röthen. Trommsdorff's Bereitungsmethode besteht darin, dass man die Wurzel mit Aether auszieht, den Aether abdestillirt, das Extract mit kochendem, 80procentigem Alkohol behandelt, welcher Fett zurücklässt, und den Alkohol wieder abdestillirt.

*) Annal. der Pharmacie, XXI, 134.

Digitized by Google

Der Rückstand ist ein Gemisch von gelben Krystallen mit einer harzartigen, bitteren Masse, in welcher sich die Gentianinkrystalle in grosser Menge befinden. Der bittere Stoff ist löslich in kaltem Alkohol, worin sich das Gentianin wenig auflöst, so dass er mit Alkohol von den Krystallen weggenommen werden kann. Mit diesen bleibt dann ein wenig Fett zurück, welches durch Waschen mit Aether ausgezogen wird. Die Krystalle bleiben nun gelb, seideglänzend und geschmacklos zurück. 20 Pfund Wurzeln geben auf diese Weise kaum 2 Drachmen.

Dieser Gegenstand ist hierauf ausführlicher von Leconte[1]) behandelt worden. Er zieht es aus dem wohlgetrockneten Pulver der Wurzel mit wasserfreiem Alkohol aus, indem er damit das Pulver so lange wiederholt macerirt, als sich neuer Alkohol damit färbt. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches die bittere Substanz, Zucker, freie Säure, u. s. w. auszieht. Das Ungelöste wird mit kochendem Alkohol von 0,87 behandelt, worin sich das Gentianin auflöst und Fett zurückbleibt. Das Gentianin schiesst daraus theils während dem Erkalten, theils nach weiterer Concentrirung an; zurückgehaltenes Fett wird davon durch Waschen mit Aether entfernt. Er hat aus der Gentianswurzel nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Gentianin erhalten, was nahe mit Trommsdorff's Resultat übereinstimmt.

Leconte gibt an, dass das Gentianin erst bei $+300^0$ schmelze und beim Erkalten in Nadeln

---

[1]) Ann. der Pharmac. XXIII, 470.

Digitized by Google

anschiesse. Aber es ist dann bräunlich von angefangener Zersetzung. Bei einer etwas höheren Temperatur wird ein Theil davon unverändert sublimirt, ein anderer Theil zerstört. Wasser löst davon 2 Tausendtheile seines Gewichts auf bei gewöhnlicher Lufttemperatur, und nicht völlig 3 Tausendtheile beim Kochen. Wasserfreier Alkohol löst 0,22 von einem Procent seines Gewichts auf bei gewöhnlicher Lufttemperatur, und 1,6 Procent beim Kochen; das Aufgelöste setzt sich beim Erkalten in schönen Krystallen ab. Alkohol von 0,87 löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,18 von einem Procent und beim Kochen 1,12 Procent. Reiner Aether löst bei der Temperatur der Luft nur 0,05 von einem Procent auf.

Es verwandelt die Bicarbonate der Alkalien schwierig in Carbonate, aber es wird von ihren Hydraten leicht aufgelöst; vermischt man einige Tropfen Natronhydrat mit Wasser und löst darin Gentianin bis zur völligen Sättigung bei gelinder Erhitzung, so bekommt man eine schön gelbe Auflösung, die nach Verdunstung im Wasserbade eine krystallisirte Masse zurücklässt. Löst man dann diese bis zur Sättigung in kochendem Alkohol von 0,87, so schiesst sie daraus in langen, gelben Nadeln beim Erkalten an. Diese Krystalle enthalten 23 Procent Krystallwasser, welches bei $+100^{0}$ weggeht. Das zurückbleibende Salz ist rothgelb und enthält 6,81 Procent Natron. Durch Wasser wird es theilweise zersetzt, welches einen Theil Gentianin abscheidet und deswegen stets alkalisch reagirt. Es hätte untersucht zu werden verdient, ob nicht das Abgeschiedene nur $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ des Natrons enthalte. Kochender Al-

Digitized by Google

kohol von 0,87 löst $9\frac{1}{3}$ Procent davon auf und kalter Alkohol nur $6\frac{1}{3}$ Procent; Kohlensäuregas fällt daraus einen weissen Körper, der beim Trocknen gelb wird. Leconte hält dies für reines Gentianin, aber es ist wahrscheinlich Gentianin-Natron mit der doppelten Menge Gentianin. Leconte will das Gentianin *Gentisin* oder selbst *Acide gentisique* nennen, nach dem illyrischen König Gentis, welcher den Namen der Gentianwurzel veranlasst hat, wobei der Name Gentianin dem bitteren Stoff zukommen soll. Es wäre dann besser, den letzteren Gentisin zu nennen und den gelben Krystallen ihren alten Namen zu lassen.

Senegin. Quevenne *) hat eine Fortsetzung der Untersuchungen mit dem Senegin mitgetheilt, über welche ich im vorigen Jahresberichte S. 309. berichtete. Das Seneginalkali fällt, wenn es völlig gesättigt ist, nicht Metallsalze, dazu muss ein Ueberschuss von Alkali zugesetzt werden, aber dann ist der Niederschlag eine Verbindung von Metalloxyd mit Senegin. In seinen Eigenschaften hat er einige Aehnlichkeit mit dem Saponin gefunden; aber ungeachtet sie in vielen Verhältnissen grosse Uebereinstimmungen zeigen, so zeigen ihre Analysen und ihr Verhalten zur Salzsäure doch so characteristische Unterschiede, dass sie nicht verwechselt werden können. Folgendes zeigt die Verschiedenheit in der Zusammensetzung:

	Senegin Qv.	Saponin Bussy.
Kohlenstoff	55,704	51,0
Wasserstoff	7,529	7,4
Sauerstoff	36,767.	41,6

*) Journ. de Pharmacie, XXIII, 270.

Digitized by Google

Quevenne's Berechnung der Formel $C^{22}H^{36}O^{11}$ für das Senegin scheint nicht besonders Aufmerksamkeit zu verdienen. Sie könnte $C^{22}H^{34}O^{10}+\dot{H}$ sein und 2 Atome Senegin auf 1 Atom Wasser enthalten.

Wird 1 Theil Senegin mit 30 Theilen concentrirter Salzsäure angerührt und damit 24 Stunden stehen gelassen, so schwillt es zu einer gelatinösen Masse an, die mit Wasser ausgewaschen werden kann und nach dem Trocknen in Gestalt einer grauen spröden Masse erhalten wird. Kochender wasserfreier Alkohol löst sie allmälig mit Zurücklassung eines grauen Pulvers auf und der Alkohol setzt sowohl durch Abkühlung als bei der Verdünnung mit Wasser die aufgelöste Substanz gelatinös ab. Quevenne nennt es nun *Acide polygalique modifié*. Nach dem Trocknen bildet sie unregelmässige, spröde Stücke von weisser, ins Gelbe ziehende Farbe. Anfänglich ist sie geschmacklos aber sie entwickelt hintennach einen scharfen, bitteren Geschmack auf der Zunge. Sie schwillt nicht in Wasser auf. In einer gesättigten Auflösung in schwachem Spiritus röthet sie Lackmus, fällt die Salze der beiden Oxyde von Eisen, salpetersaures Silberoxyd, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd, so wie auch die Salze von Kupferoxyd, Platin, Kalkerde und Baryterde. Mit Kali verbunden bildet sie eine Salzmasse von äusserst bitterem Geschmack, in welcher sich aber kein Zeichen von Krystallisation zeigt.

Das Saponin zeigt mit Salzsäure dieses Verhalten nicht.

Die im Jahresberichte 1837 S. 279 angeführte neue Substanz aus der Wurzelrinde des Genus Phloridzin.

Digitized by Google

Pyrus, Phloridzin genannt, kann nach Boullier*) ohne Extraction der Wurzel mit Spiritus erhalten werden durch Auskochen mit Wasser, was man zwei Mal wiederholt und jedes Mal 30 Minuten lang fortsetzt. Das Phloridzin schiesst ungefähr nach 24 Stunden aus dem erkalteten Decoct an, und die davon abgegossene Flüssigkeit liefert, auf's Neue bis auf $\frac{1}{3}$ verdunstet, noch mehr davon. Durch Umkrystallisirung wird es gereinigt.

Cetrarin. Die im Jahresberichte 1837 S. 287 angeführte Methode Rigatelli's, beim Ausziehen des Cetrarins Schwefelsäure anzuwenden, ist von Herberger**) auf folgende Weise verbessert worden: Man zerstösst das isländische Moos zu einem groben Pulver, übergiesst es mit der 4fachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,88, lässt es darin wohl erweichen und kocht es darauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang damit. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird sie filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Dann mischt man zu der klaren Flüssigkeit auf jedes Pfund Moos 3 Drachmen Schwefelsäure, die mit Wasser vorher verdünnt worden ist, verdünnt sie mit der $4\frac{1}{4}$ bis $4\frac{1}{2}$fachen Volummenge Wasser und lässt sie 24 Stunden lang stehen. Das Cetrarin fällt dann in Gestalt einer grünlichen Masse nieder, man nimmt es auf ein Filtrum und wäscht es darauf aus. Dann wird es ausgepresst und noch ungetrocknet mit Alkohol oder Aether in kleinen Portionen nach einander behandelt, um Blattgrün daraus zu entfernen. So bald es farb-

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 336.

**) Buchn. Repert. Z, R. VIII, 271, so wie vollständiger in Ann. der Pharmac. XXI, 137.

Digitized by Google

los geworden ist, wird es mit der 200fachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,83 gekocht, der es mit Zurücklassung einiger fremden Stoffe auflöst. Aus der siedend filtrirten Alkohollösung fällt es pulverförmig nieder. Wenn die Flüssigkeit sich geklärt hat, wird sie abgegossen und der Alkohol bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, worauf sich der Rest daraus absetzt. In diesem Zustande gleicht es der Magnesia alba; unter dem Microscop zeigt es sich als eine Zusammenhäufung von Kügelchen, ohne Zeichen von Krystallisation. Durch Druck bekommt es Seidenglanz; es färbt stark ab, hat keinen Geruch und einen unerträglich bitteren Geschmack, es sinkt in Wasser unter, wird leicht durch Hitze zerstört, schon bei $+125^0$ bräunlich und bei $+160^0$ ohne Zeichen von Schmelzung verkohlt. Es gibt bei der trocknen Destillation ein rothgelbes Oel, welches in der Kälte erstarrt und Lackmus röthet. In Wasser und Schwefelkohlenstoff ist es beinahe ganz unlöslich. Wasserfreier Alkohol löst bei $+14^0$ 0,28 von 1 Procent und beim Kochen 1,70 Procent auf. Alkohol von 0,83 löst bei $+14^0$ nur 0,04 von 1 Procent, bei $+25^0$ nicht mehr als 0,28 und beim Kochen nur 0,44 von 1 Procent auf. Von fetten und flüchtigen Oelen, Kreosot, u.s.w. wird es nicht aufgelöst.

Von Schwefelsäure wird es zuerst gelb, und durchläuft dann alle Grade von Dunkelroth bis zum Braunen, worauf Wasser einen braunen Körper ausfällt, der dem Humin gleicht. Phosphorsäure bewirkt dieselbe Veränderung, aber schwieriger. Salpetersäure bringt Oxalsäure und ein gelbes Harz hervor. Von Salzsäure wird es blau, besonders

bei gelinder Erwärmung. Der blaue Körper verblasst und wird hellblau ins Grüne beim Trocknen, schmeckt bitter und löst sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether. Schwefelsäure löst ihn mit dunkelrother Farbe auf und er fällt, wenn sogleich Wasser zugesetzt wird, wieder blau nieder, aber später braun. Concentrirte farblose Salpetersäure löst ihn mit carminrother Farbe auf; auch daraus kann er sogleich unverändert gefällt werden. Alkalien verwandeln es sogleich in den huminähnlichen Körper. Salzsäuregas bringt mit trocknem Cetrarin kein Blau hervor.

Das Cetrarin wird nicht durch Gerbsäure gefällt. Schwaches Kalihydrat und Ammoniak geben mit Cetrarin eine Verbindung, die, wenn aller Ueberschuss von Alkali mit ein wenig Essigsäure weggenommen worden ist, unverändert eingetrocknet werden kann, die aber mit Ueberschuss an Alkali in ein huminsaures Salz übergeht. Das unveränderte Cetrarin-Alkali reagirt alkalisch und schmeckt bitter. Es gibt in Eisenoxydsalzen einen rothen, in Kupferoxydsalzen einen grünlichen, in Blei- und Silber-Salzen einen weissen Niederschlag. Der Silberniederschlag enthält 10,39 Procent Silberoxyd, wonach Herberger das Atomgewicht des Cetrarins zu 13972,68 berechnet.

Eine Lösung von Cetrarin in Alkohol gibt sogleich oder nach einer Weile einen Niederschlag in den Lösungen von arseniger Säure und den Kobalt-, Nickel-, Zink-, Mangan- und Quecksilberoxydulsalzen. Aber die Natur dieser Niederschläge scheint nicht untersucht worden zu sein, und sie können sich sehr wohl auf die Gegenwart des Alkohols und der Fällung des Salzes

Digitized by Google

durch Alkohol und des Cetrarins durch Wasser gründen. Goldlösung wird schwarz und Platinlösung lilla gefällt.

Merk *) hat einen neuen krystallisirenden Körper gefunden, den er *Porphyroxin* nennt. Er erhielt ihn aus Opium von Smyrna und Bengalen, aber er glaubt, dass er im Allgemeinen im Opium enthalten sei. Die Bereitungsart ist folgende: das Opiumpulver wird zuerst mit Aether extrahirt, darauf unter gelinder Digestion mit Wasser, worin ein wenig kohlensaures Kali enthalten ist, um Säuren auszuziehen. Darauf wird der Rückstand mit Aether behandelt, welcher die freigemachten Basen, Codeïn und Thebain zugleich mit dem neuen Stoff auflöst. Nach Verdunstung des Aethers wird der Rückstand in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, welches das Codeïn in der Lösung zurücklässt. Der Niederschlag besteht aus Thebain und Porphyroxin, die mit Spiritus geschieden werden, worin sich letztere mit Zurücklassung des ersteren leicht auflöst. Seine Eigenschaften sind folgende: Es krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, ist weder sauer noch basisch, löst sich leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Aus den letzteren wird es durch Alkali als eine leichte voluminöse Masse gefällt, die in der Wärme, gleich einem Harze, zusammenbackt und sich dann zu Pulver reiben lässt. Seine Auflösungen in verdünten Mineralsäuren werden beim Kochen roth. Alkalien fällen es zwar wieder weiss, aber es gibt mit Essigsäure eine rothe Lösung, wiewohl es in un- Porphyroxin.

*) Ann. der Pharmac. XXI, 201.

Digitized by Google

verändertem Zustande durchs Kochen mit dieser Säure nicht gefärbt wird. Der Name ist von der Eigenschaft, durch Behandlung mit Säuren roth zu werden, abgeleitet.

Weingährung. Ueber die Natur der Weingährung hat Schwann*) einige Untersuchungen mitgetheilt. Er geht von der Ansicht aus, dass die Luft unsichtbare Massen von organisirtem Staub umherführe, der aus Samen von Schimmel und Pflanzen der niedrigsten Klassen und aus Eiern von Infusionsthierchen bestehe. Wenn eine organische Substanz, die in Wasser Infusionsthierchen entwickelt oder die Erscheinungen von Zerstörung hervorbringt, welche wir Weingährung und Fäulniss nennen, mit luftfreiem Wasser übergossen oder mit Wasser gekocht wird, bis aller Luftgehalt ausgetrieben worden ist, und man die Luft, welche darauf beim Erkalten zugelassen wird, durch ein enges, glühendes Rohr streichen lässt, so werden diese Samen und Eier zerstört und es entsteht keine von den gewöhnlichen Erscheinungen der Bildung von Infusionsthierchen, der Weingährung und der Fäulniss. Um diesen Satz zu beweisen, suchte er zuerst durch microscopische Beobachtungen zu bestimmen, was die Hefe sei. Er fand, dass sie aus zu Fäden vereinigten Kügelchen ausgemacht werde, die sich wiederum seitwärts mit einander befestigen, und er schliesst daraus, dass sie Fadenpilze (fadenförmige Schwämme) seien. Aus demselben Grunde sollte man auch schliessen können, dass alle nicht krystallinischen Niederschläge von Thonerde, Knochenerde, kohlensaurer Kalk-

*) Poggend. Ann. XLI, 184.

erde, und die unendliche Menge von unorganischen Stoffen, die aus Kügelchen zusammengruppirte Fäden bilden, die theils gerade, theils in einem Ring gebogen, theils auf verschiedene Weise zusammengelegte Streifen sind, Fadenpilze wären. Eine solche Leichtfertigkeit in den Schlüssen ist schon seit lange aus den Naturwissenschaften verbannt worden. Dann fand er, dass, wenn in Wasser aufgelöster Rohrzucker mit Bierhefe vermischt und diese Flüssigkeit in 4 gefüllte Flaschen vertheilt wurde, und man diese in dasselbe Wasserbad stellte, bis sie auf + 100° erhitzt waren, über Quecksilber umkehrte, dann aus 2 derselben einen Theil der Masse durch gewöhnliche Luft austrieb, in den beiden anderen aber durch Luft, die durch ein glühendes Rohr zuströmte, die Flaschen hierauf luftdicht verkorkte und sich selbst überliess, die Weingährung in den 2 ersteren Flaschen entstand, so dass sie zersprangen, aber nicht in den beiden anderen, die nach 6 Wochen ganz waren.

Diese Untersuchung hat keinen Werth für die Hypothese, zu deren Beweis sie angestellt worden ist; 1) weil die Wirkung der Hefe bei + 100° zerstört wird, aber ungleich schnell, unter noch nicht ausgemittelten Umständen, und 2), vorausgesetzt, dass + 100° sie nicht zerstört, so ist nach der Theorie, die bewiesen werden soll, die Pflanze übrig mit Samen und Allem, und es ist kein Grund vorhanden, weshalb eine unbemerkbare Zugabe von den letzteren aus der Luft die Weingährung in dem einen Flaschenpaare bewirken sollte, während sie in dem anderen nicht erfolgt. Die richtige Erklärung scheint mir die zu

Digitized by Google

sein, dass, wenn die katalytische Kraft der Hefe durch die Hitze des Wasserbades zerstört worden ist, die Gährung ausbleibt, welche Art von Luft auch zugelassen wird. Auch erkennt Schwann an, dass er bei einem anderen Versuch ein damit übereinstimmendes Resultat erhalten habe; aber er sah als Hauptversuch den an, welcher die vorgefasste Theorie bewies.

Aehnliche Versuche, mit ganz gleichen Schlussfolgerungen in Rücksicht auf die Natur der Hefe, sind von Cagniard de la Tour*) angestellt worden. Dieser hat sich ferner überzeugt, dass die Kraft der Hefe nicht durch Kälte zerstört wird, selbst nicht durch die, welche bei der Verdunstung der festen Kohlensäure entsteht.**)

Kützing***) hat mit der Hefe, der Essigmutter und den Schimmelbildungen in einer Menge von Flüssigkeiten, die sowohl unorganische als auch organische Stoffe enthalten, einerlei Untersuchung angestellt. Er hat abgezeichnet, was er gesehen hat, die Veränderungen der Hefe von Anfang an bis zum anfangenden Schimmeln verfolgt, und diese Veränderungen als einen fortgehenden Vegetationsprocess betrachtet. „Es versteht sich von selbst, sagt er, dass die Chemie nun die Hefe aus ihren chemischen Verbindungen ausstreichen muss, weil es keine chemische Verbindung ist, sondern ein organischer Körper, ein Organismus."

Ich halte die blosse Hinweisung auf Kützing's Arbeit für hinreichend, sie mag als microscopische

---

*) L'Institut, № 185, p. 389.

**) L'Institut, № 199, p. 73.

***) Journ. für pract. Chemie, XI, 385.

Digitized by Google

Forschung über verschiedene niedere vegetabilische Bildungen ihre Verdienste haben, und ich übergehe seine Philosophie über Organisches und Unorganisches, die philosophischen Ansichten angehört, welche schon längst aufgehört haben, auf die gründlichere Bearbeitung der Naturwissenschaften einen schädlichen Einfluss auszuüben.

Branntwein. Sein Gehalt an Fuselöl.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 338, Mulder's wichtige Untersuchung über die Zusammensetzung des Fuselöls aus einem eigenthümlichen Oel und oenanthsaurem Aethyloxyd angeführt. Mulder*) hat auch den Gehalt an Fuselöl des Kornbranntweins und des Branntweins aus Wein untersucht. Der erste enthält nach seinen Versuchen auf 1000 Theile 0,042 Th. Fuselöl, die von 0,028 freier Oenanthsäure, 0,009 oenanthsaurem Aethyloxyd und 0,005 Kornöl ausgemacht werden. Der letztere enthält 0,018 Fuselöl, bestehend aus 0,011 Oenanthsäure und 0,007 ihrer Verbindung mit Aethyloxyd.

Meurer**) hat eine Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 9 Th. Wasser als ein empfindliches Reagens für Fuselöl in Alkohol und Spiritus angegeben. Es werden davon einige Tropfen in eine abgenommene Probe des Spiritus getropft. Nach einer Weile wird dieser entweder nur rothbraun gefärbt, oder er gibt damit einen rothbraunen Niederschlag, je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Fuselöl. Es versteht sich, dass in dem Spiritus nach der Destillation nichts aufgelöst worden sein darf. Selten findet

*) Poggend. Ann. XLI, 359.

**) Pharmac. Centralblatt, 1837, S. 92.

man einen Alkohol, der davon so frei ist, dass er nicht von diesem Reagens afficirt würde. Es ist nicht angegeben worden, ob er vor Licht geschützt werden soll, oder nicht. — Bei Versuchen, die ich hiermit angestellt habe, hat es sich gezeigt, dass es ein weniger empfindliches Reagens ist, als der Geruch. Ein Tropfen Fuselöl in $1\frac{1}{2}$ Unzen Alkohol aufgelöst, gab erst nach mehreren Stunden einen sichtbaren Niederschlag.

Wasserfreier Alkohol mit Kalium und Natrium.

Liebig *) hat das Verhalten des wasserfreien Alkohols zu Kalium und Natrium untersucht. Sie entwickeln darin mit Heftigkeit Wasserstoffgas, weshalb das Gemisch abgekühlt werden muss, und am Ende krystallisirt daraus eine Verbindung von Aethyloxyd mit wasserfreiem Kali oder Natron in blättrigen Krystallen, die insbesondere von Natron grossblättrig erhalten werden. Diese Krystalle können im luftleeren Raume getrocknet werden und sie vertragen dann eine Temperatur von $+80^{\circ}$, ohne etwas Flüchtiges abzugeben. Werden sie in wenig Wasser aufgelöst, so bekommt man bei der Destillation Alkohol und das Hydrat des Alkali's bleibt zurück.

Löwig **) welcher ebenfalls dieselben Krystalle untersuchte, fand, dass sie in der Luft gelb werden und dann auf Kosten der Luft gebildetes essigsaures Kali enthalten ***).

Diese Reaction zwischen Kalium und Alkohol

---

*) Ann. der Pharmac. XXIII, 32.

**) Poggend. Ann. XLII, 399.

***) Im Jahresberichte 1837, S. 296, erwähnte ich einer analogen Untersuchung von Guerin-Vary, welcher das Aethyloxydkali für Kalihydrat hielt, aber die Einwirkung des Metalls fortsetzte, bis es aufhörte, Wasserstoffgas zu

Digitized by Google

gibt vollkommen das Resultat, welches von der Ansicht, dass der Alkohol das Hydrat vom Aethyloxyd sei, vorausgesetzt wird, und würde ganz entscheidend sein, wenn nicht die chemischen Eigenschaften dagegen sprächen. Es ist jedoch klar, dass, wenn kein Oxyd aus $C^4H^{12}+O$ existirt oder sich mit Kali verbinden lässt, 2 Atome Wasserstoff weggehen und $C^4H^{10}O$ sich mit dem Alkali verbindet, und die eine Ansicht von der Zusammensetzung des Alkohols erklärt also das Factische, wenn nicht gleich einfach, doch wenigstens eben so annehmbar, wie die andere. — Es gibt eine Ansicht, nach welcher die Eigenschaften des Alkohols nicht als ein Hinderniss für die Annahme seiner Hydrat-Natur betrachtet werden könnten, sie ist von Couërbe aufgestellt worden, dass nämlich der Aether, so wie wir ihn in isolirtem Zustande kennen, und das Aethyloxyd, so wie es in Verbindungen enthalten ist, zwei isomerische, den Eigenschaften nach verschiedene Körper seien, so dass also von den Eigenschaften des letzteren die des Alkohols abhängig wären. Aber diese Vermuthung hält keine eigentlich strengere Prüfung aus. Die Verbindungen der Säuren mit Aethyloxyd haben ganz deutlich den Character von Aether, und nicht von Alkohol, und der Al-

---

entwickeln. Von der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit erhielt er durch Destillation eine flüchtigere und eine weniger flüchtige Flüssigkeit. Aus seinen Versuchen mit der ersteren ist es ganz deutlich, dass sie nichts anderes als Alkohol gewesen ist, verunreinigt mit der letzteren, die er nicht untersuchte. Es ist jedoch diese, welche vorzugsweise untersucht zu werden verdient, und auf welche ich hiermit aufmerksam machen will.

Digitized by Google

kohol verbindet sich mit wasserfreien Salzen und bisweilen mit wasserfreien Basen, wovon sogleich ein Beispiel angeführt werden soll, bei welchem es weniger wahrscheinlich wäre anzunehmen, dass z. B. Chlorcalcium mit einer gewissen Anzahl von Atomen von Aethyloxydhydrat Krystalle gebe, oder auszudrücken, dass Baryterde und Kalkerde sich mit Aethyloxydhydrat und Methyloxydhydrat verbinden, während es viel wahrscheinlicher ist, den Weinalkohol und Holzalkohol als eigenthümliche organische Oxyde zu betrachten, die in diesen Verbindungen ganz in derselben Rolle auftreten, wie das Oxyd von dem einfachen Radical Wasserstoff. Wenn man bei der Beurtheilung solcher Verhältnisse von einem zu nahe liegenden Gesichtspunkte ausgeht, so kann man leicht irre geführt werden durch gewisse einzelne Umstände, die sehr wohl mit dem Urtheil, zu welchem man geführt zu sein glaubt, übereinstimmen, welches aber durch eine umfassendere Ansicht bestritten werden kann. Mir scheint es immer am wahrscheinlichsten zu sein, dass die Umsetzungen des Alkohols zu Aethyloxyd und zurück zu Alkohol, die des Aldehyds zu unteracetyliger Säure und zurück zu Aldehyd, u. s. w. vollkommen zu derselben Klasse von Erscheinungen gehören, wie die Umsetzung der wasserhaltigen Cyansäure in Cyanursäure und wiederum zurück, die des Rohrzuckers in Traubenzucker, ein Verhältniss, welches in der organischen Chemie gewiss viel allgemeiner ist, als man bis jetzt zu vermuthen Grund hatte.

Liebig*) hat die interessante Thatsache be-

*) Annal. der Pharmac. XXIII, 34.

merkt, dass, wenn man zur Bereitung von wasserfreiem Alkohol wasserfreie Kalkerde anwendet, eine von der angewandten Quantität der letzteren abhängige Menge von Alkohol mit Kalkerde verbunden zurückbleibt, die selbst nicht bei $+130^0$ ausgetrieben werden kann, aber sogleich erhalten wird, wenn man die Kalkerde mit Wasser in Hydrat verwandelt, worauf dann Alkohol bei der Destillation übergeht. Dieser Umstand zeigt, dass die Kalkerde zur Bereitung von wasserfreiem Alkohol nicht mit demselben Vortheil anwendbar ist, wie Chlorcalcium.

Aether.

Im Zusammenhang hiermit ist zu erwähnen, dass nach Löwig's *) Beobachtung das Aethylchlorür durch Kalium ohne Entwickelung von Wasserstoffgas und unter Bildung von Chlorkalium zersetzt wird. Dieses interessante Factum scheint er nicht weiter verfolgt zu haben, ungeachtet dabei die Hervorbringung von Aethyl in isolirtem Zustande so nahe liegt.

Schwefelsaures Aethyloxyd und seine Doppelsalze.

Eine vortreffliche Untersuchung über das zweifach schwefelsaure Aethyloxyd und seine Verbindungen mit Salzbasen ist von Marchand **) ausgeführt worden.

Wenn schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde, in Wasser aufgelöst, so genau wie möglich mit Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt und im luftleeren Raum über Chlorcalcium, welches nicht absolut wasserfrei ist, verdunstet wird, so kann man die Flüssigkeit leicht bis zu einem specif. Gewicht

---

*) Poggend. Ann. XLII, 404.

**) Poggend. Ann XLI, 595.

Digitized by Google

von 1,317 bei + 17° concentriren. Sie besteht dann nach **Marchand's** Analyse aus $_{10}^{4}\dot{A}c\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$.

Ihre Doppelsalze erhält man, entweder durch Sättigung mit Metallen, wofern diese das Wasser zersetzen, oder mit reinen Basen, oder deren Carbonaten, oder deren Hydraten, oder auf die gewöhnliche Weise durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen. Diese Salze enthalten mehrentheils Krystallwasser; gewisse verlieren es leicht in gelinder Wärme, andere halten es hartnäckig zurück, und noch andere verlieren es portionenweise, theils durch Wärme, theils durch Fatiscirung in luftleerem Raume, theils durch Behandlung mit Alkohol. Alle haben die bereits bekannte Zusammensetzung.

Das *Kalisalz* ist wasserfrei, wird bei + 17° in 0,8 seines Gewichts Wasser aufgelöst. Wenig über + 100° wird es zersetzt, ohne vorher zu schmelzen, und gibt Weinöl, schweflige Säure, und brennbare Gase.

Das *Natronsalz* schiesst schwierig an, weil es so leicht löslich ist und in feuchter Luft zerfliesst. Die Krystalle enthalten 2 Atome Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei + 17° eine Menge auf, die 165 Theilen wasserfreien Salzes entspricht. Es schmilzt bei + 80° und verliert allmälig sein Wasser, worauf es fest wird. Bei + 108° zersetzt es sich ohne wieder zu schmelzen. Wird das wasserfreie Salz bis zur Sättigung in kochendem Alkohol aufgelöst, so schiesst beim Erkalten eine Verbindung des Salzes mit Alkohol an, anstatt mit Krystallwasser. Aus der Mutterlauge wird durch Zumischung von Aether dieselbe Ver-

Digitized by Google

bindung in Gestalt eines krystallinischen Pulvers gefällt. Behandelt man darauf dieses Pulver mit Aether, so zieht dieser Alkohol aus und lässt wasserfreies Salz zurück.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt ohne Wasser in klaren Krystallen, aber es zerfliesst an der Luft. Die Krystalle sind wasserfrei und bestehen aus 1 Atom schwefelsaurem Ammoniumoxyd und 1 Atom schwefelsaurem Aethyloxyd. Sie schmelzen bei $+60^0$ und verlieren bis zu $+108^0$ nichts an Gewicht, dann beginnt die Zersetzung; unter den Zersetzungsproducten befindet sich auch Blausäure. Das Salz ist in Alkohol, Aether und Wasser leichtlöslich und schiesst daraus unverändert an.

Mit dem Kalisalz bildet es ein Doppelsalz, welches durch Vermischung der Salze und freiwillige Verdunstung krystallisirt erhalten wird; es besteht aus 1 Atom Ammoniumoxydsalz und 2 Atomen Kalisalz ohne Wasser.

Das *Lithionsalz* kann nicht in der Wärme zur Krystallisirung concentrirt werden, sondern wird dabei zersetzt. Im luftleeren Raum schiesst es in grossen, wasserklaren Krystallen an, die 2 Atome Wasser enthalten und in der Luft sehr schnell zerfliessen. Es ist leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Im luftleeren Raum verliert es sein Krystallwasser ganz.

Das *Barytsalz* enthält, wie bekannt, 2 Atome Wasser. Bei $+17^0$ lösen 100 Theile Wasser 108,5 Theile wasserfreies Salz auf. Kalter wasserfreier Alkohol löst nichts davon auf. Kochender zieht das eine Wasseratom aus. Im luftleeren Raum wird es wasserfrei, so wie auch in

wasserfreier Luft bei + 50° bis + 55°. Bei + 110° wird es zersetzt.

Das *Strontiansalz* schiesst in grossen, klaren Krystallen wasserfrei an. Es verträgt nicht ohne Zersetzung die Verdunstung in der Wärme. In Wasser ist es sehr leichtlöslich, in Alkohol unlöslich.

Das *Kalksalz* schiesst in Schuppen an, die dem chlorsauren Kali gleichen und aus langen 4 und 6seitigen Blättern bestehen. Sie sind durchscheinend, farblos, von der Härte des Gypses, und lassen sich leicht in dünnere Blätter spalten, die Durchgangsfläche hat Perlmutterglanz. Sie enthalten 2 Atome Wasser, welche sie im luftleeren Raum über Schwefelsäure verlieren. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, verlieren sie bei + 80° ihr Krystallwasser und erleiden darauf nicht eher eine Veränderung als bei + 110°, wo dann erst reiner Aether übergeht, darauf Weinöl und schweflige Säure und, wenn die Hitze nicht übertrieben wird, so bleibt von Kohle freie schwefelsaure Kalkerde zurück. Das Kalksalz ist so leicht löslich, dass es sich bei + 8° in gleichen Theilen Wasser auflöst. Bei + 17° lösen 100 Theile Wassers 124,7, bei + 30° bis zu 158 Theile auf, und bei + 100° wird das Salz fast nach allen Verhältnissen aufgelöst. Alkohol zieht zuerst Krystallwasser daraus aus und löst es dann auf, aber weniger leicht als Wasser. Aether fällt es aus der Alkohollösung. In der Luft verändert sich das Salz nicht. Bei der Destillation mit Essigsäure und Ameisensäure liefert es die Aethyloxydverbindungen dieser Säuren, aber nicht mit Oxalsäure oder Bernsteinsäure.

Digitized by Google

Mit dem *Natronsalz* bildet es *ein Doppelsalz,* welches in seideglänzenden Nadeln anschiesst.

Das *Talkerdesalz* schiesst in quadratischen Tafeln und 4seitigen Prismen an, die 4 Atome Wasser enthalten und in der Luft verwittern. Es ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether. Alkohol zieht beim Kochen Krystallwasser aus. Das Salz behält sein Wasser bei + 60° bis 70°. Bei + 80° und im luftleeren Raum verliert es 2 Atome Wasser. Bei + 90° und mehrwöchiger Verweilung im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert es auch die übrigen 2 Atome.

Das *Thonerdesalz* trocknet im luftleeren Raum über Schwefelsäure zu einer gummiähnlichen Masse ein mit unbedeutenden Spuren von Krystallisation. Es zerfliesst in der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Die octaëdrischen Krystalle, worin es anschiessen soll, scheinen Kali- oder Ammoniak-Alaun gewesen zu sein.

Das *Manganoxydulsalz* schiesst in röthlichen Tafeln an, die 4 Atome Krystallwasser enthalten, die es mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether.

Das *Eisenoxydulsalz* wird am besten erhalten, wenn man Eisenspäne unter Gasentwickelung in der Säure auflöst. Aus einer concentrirten Lösung schiesst es in grünlichen, vierseitigen Prismen an, die Krystallwasser enthalten, es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. In der Luft wird es leicht oxydirt.

Das *Eisenoxydsalz* schiesst schwierig in gelben

Digitized by Google

Tafeln an, die in der Luft zerfliessen, sich leicht in Wasser lösen und in der Luft zersetzt werden.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in grossen, blauen, 8seitigen, in der Luft unveränderlichen Tafeln, die 4 Atome Krystallwasser enthalten, welche sie weder im luftleeren Raum über Schwefelsäure noch bei + 100° verlieren, sondern sie fangen damit zugleich an zersetzt zu werden. Einige Grade über + 100° geht das Wasser weg, aber nicht eher, als bis damit Weinöl und andere Zersetzungsproducte hervorgebracht werden. Es ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, aus letzterem wird es durch Aether gefällt. Mit Ammoniak hat es keine krystallisirende Verbindung gegeben.

Das *Kobaltsalz* schiesst in grossen, dunkelrothen, an der Luft unveränderlichen Krystallen an, die 2 Atome Krystallwasser enthalten. Es ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei + 94° verliert es sein Wasser. Es gibt kein Doppelsalz mit dem Kalisalze.

Das *Nickelsalz* krystallisirt in körnigen, grünen Krystallen, die 2 Atome Krystallwasser enthalten. Gegen Wärme, Wasser und Alkohol verhält es sich wie das vorhergehende.

Das *Zinksalz* schiesst in grossen, wasserklaren Tafeln an, die 2 Atome Wasser enthalten, welches sie zwischen + 50° und + 60° so wie auch im luftleeren Raume verlieren. Es ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure allmälig zerstört mit Entwickelung von Aether und Weinöl und Zurücklassung von Schwefelsäure und

Digitized by Google

schwefelsaurem Zinkoxyd. Es kann mit Basis nicht übersättigt werden.

Mit dem Ammoniaksalz bildet es ein Doppelsalz.

Das *Cadmiumsalz* schiesst in langen, wasserklaren Prismen an, die 2 Atome Wasser enthalten, welche es im luftleeren Raum verliert, ohne zersetzt zu werden. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Das *Uranoxydulsalz* schiesst im luftleeren Raume in einer grüngelben blumenkohlähnlichen Masse an, die Krystallwasser enthält. Es zerfliesst in der Luft, löst sich wenig in Alkohol, nicht in Aether. Zersetzt sich leicht durch Kochen.

Das *Uranoxydsalz* trocknet zu einer gelben Salzmasse ein, die zwischen $+60^0$ und 70^0 zuerst Wasser ausgibt und dann zersetzt wird, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und sich schwierig in Alkohol, nicht in Aether auflöst.

Das *Bleioxydsalz* wird neutral erhalten, wenn man kohlensaures Bleioxyd in der Säure auflöst; es schiesst in grossen, wasserklaren Tafeln an, die 2 Atome Krystallwasser enthalten, welche es im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert. Bei $+80^0$ gibt es Wasser, vermischt mit Zersetzungsproducten. Bei rasch vermehrter Hitze der trocknen Destillation unterworfen, gibt es sehr viel Weinöl, wiewohl vermischt mit Alkohol. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur zersetzt es sich allmälig. Nach $1/2$ Jahr findet sich, selbst in luftdicht verschlossenen Gefässen, kein in Wasser lösliches Salz mehr, dabei ist viel Aether frei geworden, aber wenig oder kein Weinöl gebildet. Wird die Lösung des Salzes mit frisch gefälltem

Digitized by Google

Schwefelblei behandelt, so bekommt man eine Mercaptanverbindung.

Das *basische Bleisalz* wird erhalten, wenn man die Säure oder eine Lösung des vorhergehenden Salzes mit so viel Bleioxyd sättigt, als es aufzulösen vermag. Es trocknet zu einer festen, zusammenhängenden, wasserfreien Masse ein, ohne Spur von krystallinischer Textur. Bisweilen wird seine Auflösung braun, was mit Blutlaugenkohle weggenommen werden kann. Die Auflösung reagirt weder sauer noch alkalisch. Die Kohlensäure der Luft, oder ein eingeleiteter Strom von Kohlensäuregas verwandelt es, unter Bildung von kohlensaurem Bleioxyd, in neutrales Salz. Es besteht aus $\dot{P}b^2\ddot{S} + {}_{1}^{4}{}_{0}\dot{A}e\ddot{S}$, und enthält also doppelt so viel Bleioxyd, wie das neutrale. Es kann aufbewahrt werden, wie lange man will, nur muss es gegen Kohlensäure geschützt werden. Bei der trocknen Destillation liefert es mehr Weinöl als irgend ein anderes von diesen Salzen, und lässt neutrales schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Das *Quecksilberoxydsalz* bildet eine gelbliche, wasserhaltige Salzmasse, die in der Luft zerfliesst, aber unter der Evaporationsglocke krystallisirt erhalten werden kann. Es ist leichtlöslich in Alkohol und wird bei der Aufbewahrung bald zersetzt.

Das *Silberoxydsalz* schiesst in kleinen, glänzenden Schuppen an, die 2 Atome Krystallwasser enthalten, welche es im luftleeren Raume nicht verliert und in der Wärme erst bei anfangender Zersetzung. In Wasser und Alkohol ist es leichtlöslich.

In Rücksicht auf die Betrachtungsweise der Zusammensetzung dieser Salze, so zieht Marchand die ältere Ansicht vor, dass nämlich die Schwe-

Digitized by Google

felsäure und das Aethyloxyd gemeinschaftlich die Säure ausmachen, die dann in ihren neutralen Verbindungen 7 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die Base. Diese Ansicht gründet er auf das basische Bleisalz und auf die erhaltenen Doppelsalze. Inzwischen kann dagegen erinnert werden, dass solche Salze, gewöhnlich Tripelsalze oder doppelte Doppelsalze genannt, bereits von anderen Säuren bekannt sind, wo eine solche Ansicht nicht veranlasst, sie als einfache Doppelsalze anzusehen, und dass Verbindungen von einem neutralen Salz von einer Basis mit einem basischen Salz von einer anderen Basis auch nicht ungewöhnlich sind, wovon z. B. die Verbindungen der Kieselsäure so viele Beispiele darbieten.

Kohlensaures Aethyloxyd-Kali.

Dumas und Peligot*) haben kohlensaures Aethyloxyd-Kali hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man Kalihydrat, frei von allem überschüssigen Wasser, in absolut wasserfreiem Alkohol auflöst und Kohlensäuregas in die künstlich abgekühlt erhaltene Lösung leitet. Wenn das Gemisch so viel Salz abgesetzt hat, dass es anfängt sich zu verdicken, mischt man ein gleiches Volum wasserfreien Aether hinzu, wodurch viel mehr Salz ausgefällt wird. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt, das Salz mit wasserfreiem Aether gewaschen, wodurch alle rückständige Alkohollösung weggenommen wird, und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, in kleinen Portionen nach einander, gewaschen, wobei sich das in Frage stehende Salz mit Zurücklassung von kohlensaurem Kali, auflöst. Durch Vermischung

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 275.

der Lösung mit Aether wird das Salz ausgefällt, das sogleich abfiltrirt, ausgepresst und im luftleeren Raum getrocknet wird. Es bildet perlmutterglänzende Schuppen, ist fettig anzufühlen, und besteht aus $\dot{K}\ddot{C} + \frac{4}{10}\dot{A}e\ddot{C}$. Wasser zersetzt es sogleich in Alkohol und zweifach kohlensaures Kali. Der geringste Tropfen Wasser, den man zu seiner Lösung in wasserfreiem Alkohol setzt, bewirkt einen Niederschlag von zweifach kohlensaurem Kali.

Aetherarten mit Brenzsäuren.

Malaguti *) hat das brenzcitronensaure, brenzweinsaure und brenzschleimsaure Aethyloxyd studirt.

Diese Aetherarten werden auf die Weise erhalten, dass man die Brenzsäuren in ihrem doppelten Gewicht concentrirten Alkohols auflöst, ihr halbes Gewicht concentrirter Salzsäure zusetzt, und das Gemisch destillirt. Das Destillat wird mehrere Male zurückgegossen und am Ende der Aether durch Wasser aus der spirituösen Flüssigkeit in der Retorte ausgefällt.

Brenzcitronensaures Aethyloxyd.

Das *brenzcitronensaure Aethyloxyd* ist flüssig, durchsichtig, farbenlos, riecht calmusähnlich, schmeckt scharf und bitter, hat bei +18°,5 ein specif. Gewicht von 1,04, kocht bei + 225° und destillirt über, wobei aber ein Theil zersetzt wird; das Destillat wird jedoch durch Waschen rein. Es lässt sich nur entzünden, wenn es warm ist, und ist beinahe unlöslich in Wasser, welches jedoch durch lange Einwirkung die Bestandtheile wieder scheidet in wasserhaltige Säure und Alkohol. In Alkohol und Aether löst es sich nach allen Verhältnissen. Alkalien entwickeln Alko-

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 275.

hol; Ammoniak verändert es nicht, Chlorgas auch nicht. Schwefelsäure löst es in der Kälte, Wasser fällt es daraus. In der Wärme zersetzen sie sich einander. Salpetersäure zersetzt es schwierig in der Wärme, Salzsäure weder kalt noch beim Kochen. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	58,44	9	58,53
Wasserstoff	7,66	14	7,33
Sauerstoff	33,90	4	34,04.

Oder aus:

1 Atom Brenzcitronensäure $= 5C + 4H + 3O$

1 Atom Aethyloxyd . . $= 4C + 10H + O$

$= 9C + 14H + 4O$

Das *brenzweinsaure Aethyloxyd* wird auf dieselbe Weise erhalten, und da es sich von dem vorhergehenden nur durch 1 Doppelatom Wasserstoff in der Säure unterscheidet, so haben sie mit einander sowohl in Betreff ihrer physikalischen als auch chemischen Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit, dass sie nur schwierig zu unterscheiden sind. Von den bei dem vorhergehenden aufgezählten Eigenschaften sind für dieses nur folgende abweichend: Das specif. Gewicht $= 1,016$ bei $+ 18^{0},5$, Kochpunkt $+ 218^{0}$. Von concentrirter Salzsäure wird es in der Kälte aufgelöst und in der Wärme unter Absetzung von Kohle zersetzt. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es viel leichter als das vorhergehende zersetzt. Es ist zusammengesetzt aus:

Brenzweinsaures Aethyloxyd.

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	57,43	9	57,91
Wasserstoff	8,67	16	8,31
Sauerstoff	33,90	4	33,78.

oder aus:

1 Atom Brenzweinsäure	$=5C+6H+3O$
1 Atom Aethyloxyd	$=4C+10H+O$
	$=9C+16H+4O.$

Brenzschleimsaures Aethyloxyd.

Das *brenzschleimsaure Aethyloxyd* wird auf dieselbe Weise erhalten: Man destillirt 10 Th. Brenzschleimsäure, 20 Th. Alkohol von 0,814 und 5 Th. concentrirter Salzsäure, bis 15 Th. übergegangen sind, die in die Retorte wieder zurückgegossen und auf's Neue destillirt werden, was noch 4 bis 5 Mal wiederholt werden muss; das letzte Mal setzt man die Destillation fort, bis sich die Masse zu färben anfängt. Dann mischt man Wasser hinzu, wodurch ein ölartiges Liquidum niederfällt, das bald in Krystallen anschiesst, die mit Wasser wohl ausgewaschen, getrocknet und mehrere Male umdestillirt werden, bis sie in der Retorte keinen Rückstand mehr lassen. So lange der Aether noch nicht rein ist, wird immer ein wenig Wasser entwickelt, welches sich in den Retortenhals setzt, bevor der Aether ins Kochen kommt; dies muss dann entfernt werden, bevor man die Destillation beginnen lässt.

Diese Aetherart ist fest. Sie krystallisirt in 4, 6 bis 8seitigen, von einem Rhomboidalprisma abstammenden Blättern, ist farblos, durchsichtig, fettig anzufühlen, riecht dem benzoësauren Methyloxyd sehr ähnlich und etwas nach Naphtalin. Auf der Zunge erregt sie das Gefühl von Kälte, was zu einem pikanten, bitteren Geschmack übergeht, der hinten im Schlunde einige Aehnlichkeit mit Anis und Campher hat. Ihr specif. Gewicht $=1{,}297$ bei $+20^{\circ}$. Ihr Erstarrungspunct $=+34^{\circ}$. Ihr Kochpunkt zwischen $+208^{\circ}$ und $+210^{\circ}$.

In der Kälte lässt sie sich nicht entzünden. Sie ist beinahe unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, aus denen sie durch Verdunstung krystallisirt erhalten wird. In der Luft verändert und färbt sie sich allmälig. Alkalien und alkalische Erden scheiden Alkohol daraus ab. Ammoniak wirkt nicht darauf. Die Einwirkung des Chlors wird weiter unten erwähnt werden. Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie in der Kälte unverändert auf, beim Erhitzen zersetzen sie dieselbe. Von Salpetersäure wird sie zuerst flüssig, dann aufgelöst und zersetzt. Sie ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	60,26	14	60,45
Wasserstoff	5,86	16	5,64
Sauerstoff	33,88	6	33,91,

oder aus

1 Atom Brenzschleimsäure $= 10C + 6H + 5O$
1 Atom Aethyloxyd $= 4C + 10H + O$

1 Atom brenzschleimsaures Aethyloxyd . . . . $= 14C + 16H + 6O$.

Ihr specif. Gewicht in Gasform ist 4,8590.

Das specif. Gewicht der Brenzschleimsäure in Gasform wird nach folgender Berechnung erhalten:

10 Volumen Kohlengas wiegen $= 8,4280$
6 - Wasserstoffgas - $= 0,4124$
5 - Sauerstoffgas - $= 5,5112$

Verdichtet zu 2 Volumen $= \frac{14,3516}{2} = 7,1758$.

1 Volum Brenzschleimsäure . . $= 7,1758$
1 Volum Aethyloxydgas . . . . . $= 2,5809$

Verbunden zu 2 Vol. ohne Verdichtung $= 9,7567$.

Hieraus folgt, dass 1 Volum 4,87835 wiegt,

Digitized by Google

was so nahe, als man erwarten kann, mit dem Versuche übereinstimmt.

Verfolgen wir diese Berechnung nach der Methode, die ich im letzten Jahresberichte, S. 223, angab, so folgt, dass in 1 Vol. des Gases der Säure enthalten sind $2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Radical, dessen specif. Gewicht dann 4,4202 ist und welches dann aus $5C + 3H$ besteht, und dass die Zusammensetzungsformel der Säure $= 2C^5H^3 + 5O$ ist. Ganz so, wie die Salpetersäure oder Chlorsäure $= 2R + 5O$ ist.

Wollen wir unsere Betrachtungen noch weiter ausdehnen, so finden wir bei diesen Brenzsäuren eine Reihe von Radicalen, die ganz ähnlich denen sind, welche ich bei den fetten Säuren bezeichnet habe, nämlich:

Radical für die	Brenzschleimsäure und	
-	Brenzmeconsäure	$= C^5H^3$
-	Brenzcitronensäure	$= C^5H^4$
-	Brenzweinsäure	$= C^5H^6$
-	Camphersäure	$= C^5H^7$
-	Valerianasäure	$= C^5H^9$.

Vielleicht besteht auch die Huminsäure (Jahresb. 1837, S. 214, Malaguti's Ulminsäure) aus $2C^5H^5 + 5O$, und die Phocensäure aus $2C^5H^7 + 3O$.

Verbindungen des Aethyloxyds mit fetten Säuren.

Lassaigne*) hat das *talgsaure Aethyloxyd* hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man 1 Th. Talgsäure in 4 Th. Alkohol von 0,83 auflöst, die Lösung mit 4 Th. Schwefelsäure vermischt und damit 20 bis 25 Minuten lang kocht; der neue Aether schwimmt dann auf der Oberfläche und erstarrt nach dem Erkalten. Er wird

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 188.

Digitized by Google

mehrere Male mit kochendem Wasser geschüttelt, bis er nicht mehr sauer reagirt. Erstarrt gleicht er weissem Wachs. Gewöhnlich besitzt er einen geringen Geruch nach anhängendem Aether. Er schmilzt bei + 27° und destillirt bei + 165° grösstentheils unzersetzt über. Aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in Alkohol schiesst er in seidegiänzenden Nadeln an, wovon die Lösung nach dem Erkalten gelatinös ist. Von Aether wird er in grosser Menge aufgelöst. Alkali zersetzt ihn nicht beim Kochen in der Wasserlösung, aber in der Alkohollösung wird er sogleich zersetzt, indem talgsaures Kali und Alkohol entstehen. Selbst Wasser, zu seiner Lösung in Alkohol gesetzt, scheidet eine kleine Portion freier Talgsäure ab, die aus dem Gemisch anschiesst. Er besteht aus 12 Theilen Aether und 88 Theilen Talgsäure, entsprechend 1 Atom Talgsäure und 2 Atomen Aethyloxyd.

Laurent*) hat auf gleiche Weise *elaïdinsaures Aethyloxyd* dargestellt. Es ist ölähnlich und gelb, wird aber durch Behandlung mit Chlorcalcium und Umdestillirung farblos. Es gleicht einem Oel, ist geruchlos, kocht bei + 370° und destillirt unverändert über, hat ein specif. Gewicht von 0,868 bei + 18°, ist unlöslich in Wasser, löst sich in der 8fachen Volummenge Alkohols und mischt sich mit Aether nach allen Verhältnissen. Es brennt wie ein fettes Oel. Wird mit Wasser nicht durch Kalihydrat zersetzt, aber wohl in der Alkohollösung. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst. Es besteht aus:

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 294.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,18	39	77,32
Wasserstoff	12,36	76	12,29
Sauerstoff	10,46	4	10,39.

Oder aus:

1 Atom Aethyloxyd . . . $= 4C + 10H + O$
1 Atom Elaïdinsäure . . $= 35C + 66H + 3O$
1 At. elaïdinsaures Aethyloxyd $= 39C + 76H + 4O.$

Auf gleiche Weise hat er auch *margarinsaures Aethyloxyd* dargestellt. Es ist fest, krystallisirt in langen, perlmutterglänzenden, 4seitigen Nadeln, zersetzt sich nicht bei der Destillation oder durch in Wasser aufgelöstes Alkali. Schmilzt bei der Wärme der Hand.

Oelsaures Aethyloxyd wird auf gleiche Weise erhalten und ist eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit von 0,871 specif. Gewicht bei $+18^{0}$. Im Uebrigen besitzt es die Eigenschaften des vorhergehenden. Durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilber verwandelt es sich, wenn man es damit übergiesst und 24 Stunden lang stehen lässt, ohne sichtbare äussere Veränderung in elaïdinsaures Aethyloxyd. Vergl. S. 421.

Diese interessanten Verbindungen stellen Fettarten mit einer anderen Basis, als Glycerin, vor, und es wäre denkbar, dass in der Natur fette Oele von analoger Zusammensetzung vorkämen, die man für nicht verseifbare Fette erklären würde, da sie nicht durch in Wasser aufgelöstes Kalihydrat zersetzt werden. Diese Erfahrung zeigt die Nothwendigkeit, einen fetten Körper auch zu untersuchen, wie er sich gegen in Alkohol aufgelöstes Kali verhält, bevor man ihn als nicht verseifbar betrachtet.

Digitized by Google

Laurent hat versucht, das ölsaure Aethyloxyd als Oel für die Uhrwerke anzuwenden. Die Uhrmacher fanden es aber zu flüssig; dieser Uebelstand dürfte indessen leicht dadurch zu beseitigen sein, dass man margarinsaures oder talgsaures Aethyloxyd darin auflöste, bis es die gehörige grössere Consistenz erhalten hat. — Da diese Körper nicht durch Hydrate zersetzt werden, und die einfache Zusammensetzung des Aethyloxyds seinen Verbindungen mit fetten Säuren gewiss eine grössere Beständigkeit ertheilt, als Glycerin, dessen Zusammensetzung ($= C^3H^7 + 5O$) weniger einfach ist, und welches ausserdem durch die Hydrate der Metalloxyde abgeschieden wird, so verdient diese Idee wenigstens nicht ohne weitere Versuche aufgegeben zu werden.

Korksaures Aethyloxyd.

Laurent*) hat das *korksaure Aethyloxyd* untersucht, welches erhalten wird, wenn man 2 Th. Korksäure, 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol zusammen kocht. Der Aether bleibt in der Retorte zurück und wird zuerst mit Wasser, dann mit schwacher Kalilauge, darauf wieder mit Wasser gewaschen, in Berührung mit Chlorcalcium getrocknet und umdestillirt. Er ist farblos, leichtflüssig, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack, ranzigen Nüssen ähnlich. Er hat bei $+ 18^0$ ein specif. Gewicht von 1,003, kocht bei $+ 260^0$ und destillirt unverändert über. In Alkohol und Aether ist er nach allen Verhältnissen auflöslich. Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören darin das Aethyloxyd, aber nicht die Korksäure, die wieder erhalten werden kann. Gleich

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 160.

Digitized by Google

den Verbindungen des Aethyloxyds mit fetten Säuren wird er durch in Wasser aufgelöstes Kalihydrat nicht verändert, ist es aber in Alkohol aufgelöst, so bekommt man korksaures Kali. Die Analyse bestätigte seine Zusammensetzungsformel $= {}^{4}_{10}\dot{A}e + {}^{8}_{12}\dddot{S}u$.

Durch Chlor wird es in der Kälte nicht verändert, aber in der Wärme wird Salzsäuregas gebildet, während eine Chlorverbindung entsteht, die Laurent analysirte, und worin er 49,3 Kohlenstoff und 6,96 Wasserstoff fand, der Rest war Chlor und Sauerstoff. Da es Laurent für möglich und wahrscheinlich hielt, dass die Wirkung des Chlors in dieser Verbindung nicht zur Vollendung gebracht worden war, und der Chlorgehalt ausserdem nicht bestimmt wurde, so ist jede Berechnung ihrer wahrscheinlichen Zusammensetzung zwecklos.

Chlorcyan-Aethyloxyd.

Aimé *) hat oberflächlich eine neue Aetherart beschrieben, die erhalten wird, wenn man Quecksilbercyanid in wasserfreiem Alkohol auflöst und in einer tubulirten Retorte mit tubulirter Vorlage durch die Lösung einen Strom von Chlorgas leitet; unter Erhitzung wird das Gas eingesaugt und es geht Alkohol über, der eine Aetherart aufgelöst enthält, die man mit Wasser abscheiden kann. Sie ist farblos, flüssig, von 1,12 specif. Gewicht, kocht bei $+50^{0}$, besitzt einen die Augen reitzenden Geruch und einen der Blausäure ähnlichen Geschmack. Sie ist unlöslich in Wasser, wird aber davon in der Wärme sogleich zersetzt, langsamer in der Kälte. In Alkohol und

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 220.

Aether ist sie löslich. Die Alkohollösung wird im Verlauf von 24 Stunden zersetzt, dabei setzt sie farblose, in Wasser lösliche Krystalle ab, die nicht untersucht worden sind. Ammoniak zersetzt sie mit Gasentwickelung. Aimé betrachtet sie als eine Verbindung von 1 Atom Aethyloxyd und 1 Doppelatom Chlorcyan. Eine Analyse ist nicht angeführt. Jod und Brom liefern keine entsprechende Verbindungen.

Aetherarten mit Chlor.

Malaguti *) hat gefunden, dass bei der Zersetzung von Aether durch Chlor neben anderen Producten ein ölartiges Liquidum entsteht, das aus C^4H^6O+2Cl besteht. Dieses Liquidum wird durch Kali in Chlorkalium und essigsaures Kali zersetzt. C^4H^6+O ist nämlich unteracetylige Säure, die mit 2 Atomen Sauerstoff, die das Kali verliert, wenn es sich mit 2 Doppelatomen Chlor verbindet, Essigsäure bildet. Malaguti betrachtet es als ein Aethyloxyd, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 4 Atome Chlor ersetzt sind.

Es ist schwer mit Sicherheit zu entscheiden, wie es zusammengesetzt betrachtet werden soll; deutlich ist es, dass es nicht als ein Oxyd von einem Radical $=C^4H^6Cl^4$ angesehen werden kann, und zu einfachen Acetylverbindungen mit Chlor und Sauerstoff passt die Atomzahl der letzteren nicht.

Ich muss hier daran erinnern, dass es eine Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff gibt, die eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Aetherarten hat, sowohl im chemischen Verhalten, als auch im Geruch und Geschmack, ferner, dass mehrere Aetherarten existiren, die mit Chlorkoh-

*) L'Institut, № 219, p. 306.

lenoxyd, Oxamid, u. s. w. verbunden sind, und dass also eine ähnliche Verbindung, in welche dieser Chlorkohlenstoff = CCl eingeht, keinesweges unwahrscheinlich ist. Die neue Verbindung wäre dann zusammengesetzt aus einem neu gebildeten ätherartigen Oxyd = C^2H^6O und 2 Atomen von diesem Chlorkohlenstoff. Dieses neu gebildete Oxyd ist Methyloxyd, welches diese Zusammensetzung hat, und die neue Verbindung kann also zusammengesetzt betrachtet werden aus 1 Atom Methyloxyd und 2 Atomen Kohlenchlorid, denn:

1 At. Methyloxyd . .	$= 2C + 6H + O$
und 2 At. Kohlenchlorür	$= 2C \qquad + 4Cl.$
geben 1 At. des neuen Körpers	$= 4C + 6H + O + 4Cl.$

Es war zu vermuthen, dass eine solche Verbindung sich unverändert mit Säuren vereinigen werde, gleichwie sich das Aethyloxyd - Chlorkohlenoxyd damit verbindet. Dies war auch wirklich der Fall. Malaguti fand nämlich, dass verschiedene Aethyloxydverbindungen mit Säuren auf solche Weise zersetzt werden, dass Chlor aus dem Aethyloxyd 4 Atome Wasserstoff wegnimmt, womit es Salzsäure bildet, und eine Verbindung der Säure mit dem neuen ätherhaltigen Körper entsteht. Dies glückte mit benzoësaurem, oenanthsaurem und camphersaurem Aethyloxyd. Die neuen Verbindungen bestehen dann aus 1 Atom benzoësaurem, oenanthsaurem und camphersaurem Methyloxyd, ein jedes verbunden mit 2 Atomen Kohlenchlorür. Kalihydrat bildet damit Chlorkalium, essigsaures und benzoësaures, camphersaures oder oenanthsaures Kali.

Digitized by Google

Essigsaures und ameisensaures Aethyloxyd werden zu Aethylchlorür zersetzt, wobei Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure frei werden.

Schleimsaures und brenzweinsaures Aethyloxyd scheinen nicht von Chlor angegriffen zu werden.

Eine andere Aetherart, nemlich brenzschleimsaures Aethyloxyd, dessen Bereitung bereits oben angeführt wurde, wird auf eine andere Weise zersetzt, die anzudeuten scheint, dass sich das Kohlenchlorür in einem ganz ähnlichen Verhältnisse mit dem Aethyloxyd verbindet. Hier ist es nemlich nicht dieses, welches zersetzt wird, sondern die Säure. Malaguti*) legte brenzschleimsaures Aethyloxyd in ein Gefäss, und leitete Chlor in dasselbe. Das Gas wurde unter Erwärmung absorbirt, die Masse wurde flüssig, sog Chlorgas im Ueberschuss auf und hörte auf sich zu erhitzen. Der Ueberschuss von Chlorgas wurde durch einen Strom trockner Luft weggeführt und dies so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Chlor verschwunden war. Die Masse hatte ihr Gewicht beinahe verdoppelt und es hatte sich kein Salzsäuregas entwickelt. Bei dieser Operation musste alles Wasser abgehalten werden, weil dessen Gegenwart zur Hervorbringung von anderen Producten beiträgt, wobei zugleich Salzsäure entwickelt wird.

Die erhaltene neue Verbindung ist ein klares Liquidum von Syrupsconsistenz, eigenthümlichem und angenehmen Geruch und einem allmälig zunehmenden bitteren Geschmack, der sehr intensiv und anhaltend ist. Ihr specif. Gewicht = 1,496 bei + 19°,5. Sie ist völlig neutral, gibt bei der

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV. 279.

trocknen Destillation Salzsäure und setzt Kohle ab. In der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und wird milchweiss, bekommt aber im luftleeren Raum über Schwefelsäure ihre Durchsichtigkeit wieder, wobei sich jedoch ein wenig Salzsäure entwickelt. Sie muss daher vor Feuchtigkeit wohl geschützt werden. Durch Wasser erleidet sie eine Zersetzung und wird dabei milchig. Sie ist löslich in Alkohol und Aether. Wird sie mit einer warmen und concentrirten Lösung von Kalihydrat übergossen, so zersetzt sie sich mit Wärmeentwickelung, es bildet sich ein weisser, käsiger Niederschlag und, wird sie darauf mit Wasser verdünnt und gekocht, so entwickelt sich Alkohol in Menge, während die Flüssigkeit rothbraun wird. Sie enthält Chlorkalium, von Brenzschleimsäure findet sich aber keine Spur darin. Leitet man in die Lösung dieser Aetherart in wasserfreiem Alkohol wasserfreies Ammoniakgas, so wird das Gas mit Wärmeentwickelung eingesogen, es bildet sich Salmiak und ein wenig Cyanammonium, viel Kohle fällt nieder, aber es entwickelt sich nichts Gasförmiges.

Für die Kenntniss der Natur dieser Verbindung wäre es gewiss wichtig gewesen, wenn der weisse Niederschlag mit Kalihydrat abgeschieden und untersucht worden wäre, so wie auch, wenn das, was das Kali nach der Zersetzung durch Kochen mit Wasser neben dem Chlorkalium zurückhielt, genauer bekannt geworden wäre. Die Fällung von Kohle bei der Behandlung mit Ammoniak scheint inzwischen auszuweisen, dass, da Kohle gefällt wird, wenn sich Chlorammonium bildet, die Verbindung Chlorkohlenstoff enthalte. Die

Digitized by Google

neue Aetherart wurde bei der Analyse bestehend gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	30,11	14	30,22
Wasserstoff	2,77	16	2,81
Sauerstoff	17,29	6	16,87
Chlor	49,83	8	50,00.

Malaguti's Ansicht von der Zusammensetzung dieses Körpers besteht darin, dass in dieser Aetherart das Chlor einen Bestandtheil des Radicals der Brenzschleimsäure ausmache und eine neue Säure bilde, die er Acide chloropyromucique nennt, verbunden mit Aethyloxyd, dessen Gegenwart durch den bei der Behandlung mit Alkali sich entwickelnden Alkohol constatirt wird. Er gibt dafür die Formel $(C^4H^{10}O) + (C^{10}H^6Cl^8O^5)$. Nach den oben von mir entwickelten Ansichten hat sich Chlorkohlenstoff, CCl, gebildet und dieses Mal auf Kosten der Säure. 8 Atome Chlor haben von der Säure 4 Atome Kohlenstoff weggenommen. Dann bleibt übrig $C^6H^6O^5$, was Brenztraubensäure ist, erkennbar an der Eigenschaft, dass ihr Kalisalz beim Kochen mit Ueberschuss an Kali zersetzt und die Lösung rothbraun wird. Sie besteht dann aus 1 Atom brenztraubensaurem Aethyloxyd, verbunden mit 4 Atomen Kohlenchlorid, nach folgendem Schema:

1 At. Brenztraubensäure	=	$6C + 6H + 5O$
1 At. Aethyloxyd . .	=	$4C + 10H + O$
4 At. Kohlenchlorür	=	$4C \qquad + 8Cl.$
1 At. der neuen Verbindung	=	$10C + 16H + 6O + 8Cl.$

Und es verdient dabei bemerkt zu werden, dass, während das Methyloxyd eine Quantität Koh-

lenchlorid aufnimmt, die eben so viel Kohlenstoff enthält als das Oxyd, derselbe Fall bei dem Aethyloxyd statt findet.

Aethylchlorür mit Chlor.

Laurent*) hat gefunden, dass Aethylchlorür, im Dunkeln einer Atmosphäre von Chlorgas ausgesetzt, Salzsäure entwickelt und nach beendigter Zersetzung €Cl^3 oder festes Kohlensuperchlorür zurücklässt. Wird das Gemisch von Sonnenstrahlen getroffen, so explodirt es mit Heftigkeit.

Bekanntlich wird Alkohol durch Behandlung mit Chlor oder unterchlorigsaurer Kalkerde in einen von Liebig entdeckten Körper das Chloral (Jahresb. 1833, S. 294), verwandelt, dessen Zusammensetzung durch $C^4H^2O^2Cl^6$ ausgedrückt wird. Es bleibt noch übrig, eine wahrscheinliche Vorstellung von seiner eigentlichen Zusammensetzungsweise aufzufinden. Im Jahresb. 1836, S. 373, führte ich an, dass er als eine Verbindung von 1 Atom Formylsuperchlorid mit 2 Atomen Kohlenoxyd betrachtet werden könnte, nach folgendem Schema:

1 At. Formylsuperchlorid	$=2C+2H$		$+6Cl$
2 At. Kohlenoxyd . .	$=2C$	$+2O$	
	$=4C+2H$	$+2O$	$+6Cl.$

Aber wiewohl diese Ansicht nicht durch das Atomverhältniss verläugnet wird, so widersprechen ihr doch die Eigenschaften des Kohlenoxyds, und es ist nicht wahrscheinlich, dass sie richtig ist. Wenn das Chlorkohlenoxyd, welches, wie wir im Vorhergehenden sahen, kohlensaures Kohlenchlorid, $=\dot{C}+\text{C€l}^2$, genannt werden muss, Verbindungen von dieser Art eingeht, so haben wir weit

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 328.

mehr Grund zu vermuthen, dass es einen Bestandtheil des Chlorals ausmache, und wird dann die Menge von Chlor, welche zur Verbindung mit Kohlenoxyd nöthig ist, abgezogen, so bleibt $C^2H^2 + 2Cl$, d. h. Formylchlorür übrig, und das Chloral besteht aus:

1 Atom Formylchlorür	$=2C+2H$			$+2Cl$
1 Atom kohlensaurem Kohlenchlorid . . .	$=2C$		$+2O$	$+4Cl$
	$=4C$	$+2H$	$+2O$	$+6Cl.$

$=FCl + (\dot{C} + CCl^2)$.

Formylchlorür.

Zur Bestätigung dieser Ansicht, blieb nur noch übrig nachzuweisen, dass ein solches Formylchlorür existire, so dass die Ansicht nicht ganz und gar auf erdichteten Verbindungen beruhe. Dasselbe ist nun von Laurent*) bei Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd entdeckt worden. Es wird aus dem letztgenannten auf folgende Weise erhalten: Man leitet Chlorgas in essigsaures Methyloxyd, so lange sich noch etwas Salzsäuregas bildet. Darauf wird das Gemisch destillirt, das zuerst Uebergehende bildet zwei Schichten, die weggenommen werden, das darauf Folgende wird aufgefangen und mehrere Male umdestillirt, bis der Kochpunkt unveränderlich $+145^0$ ist. Es bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und Aether; es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	20,5	6	20,6
Wasserstoff	1,7	6	1,7
Chlor . .	62,1	6	59,7
Sauerstoff	15,7	4	18,0.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 301.

Digitized by Google

Laurent nennt es Chloryl. Ich übergehe die Art wie er es zusammengesetzt betrachtet, nämlich als einen Aether mit Chlor sowohl in dem Radicale der Säure, als in dem des Oxyds. Es enthält offenbar Verbindungen des Formyls mit Chlor und Sauerstoff. Es kann bestehen aus:

1 At. Formylsuperchlorid	$= 2C + 2H + 6Cl$	
2 At. Formyloxyd *)	$= 4C + 4H$	$+ 4O$
	$6C + 6H + 6Cl + 4O.$	

Mit 2 Atomen Sauerstoff mehr entspräche das letzte Glied 2 Atomen Formylsäure. Wird dieser Körper mit Kalihydrat übergossen, so entstehen Chlorkalium, ameisensaures Kali und Formylchlorür wird abgeschieden. Das Superchlorid wird von dem Kali zersetzt zu Chlorür, aus dem Kali werden 2 Atome Sauerstoff frei gemacht, die das Formyloxyd in Formylsäure (Ameisensäure) verwandeln, welche sich mit unzersetztem Kali vereinigt. Laurent fügt hinzu, dass die Zersetzung von einem stechenden ätherischen Geruch begleitet und die Flüssigkeit braun werde.

Dies beweist, dass die Flüssigkeit entweder nicht rein oder nicht so, wie jetzt angegeben wurde, zusammengesetzt ist.

Der Körper, welchen Kalihydrat ungelöst gelassen hat, ist Formylchlorür. Dieses bildet eine ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Von Alkali wird sie nicht zersetzt. Sie ist zusammengesetzt aus:

---

*) Wasserfreie formylige Säure, daher diese Verbindung analog ist der vorhin, S. 359, angeführten Zusammensetzung von Chlorbenzoyl, und, wenn $C^2H^2 = F$ ist, aus $2\ddot{F} + F\text{Cl}^3$ besteht.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	25,9	2	25,14
Wasserstoff	2,9	2	2,05
Chlor . .	71,2	2	72,81

$= C^2H^2 + €l$. Also gerade derselbe Körper, welcher in dem Chloral vorausgesetzt wird. Laurent nennt das Radical Chloromethylase und glaubt, dass es in dem vorhergehenden mit 1 Atom Wasser verbunden gewesen sei und die Aetherart ausmache, die mit der chlorhaltigen Säure das Chloryl gegeben habe.

Ich habe diese Berechnungen mit der Annahme gemacht, dass die Analysen zu einem richtigen Rechnungsresultat geführt haben. Aber eine Abweichung von 2,4 Procent im Chlorgehalt und 0,85 von 1 Procent Wasserstoff in dem letzteren ist zu gross, um übersehen zu werden und veranlassen den Wunsch, dass Laurent diese Versuche revidiren möge. Im Uebrigen bin ich pünktlich seiner Atomberechnung gefolgt.

Formylsuperchlorür.

Laurent*) hat bei der Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf die Verbindung des Chlors mit ölbildendem Gas oder den sogenannten Chloräther ein anderes Chlorformyl entdeckt. — Er leitete Chlorgas mehrere Tage lang durch Chloräther, zuletzt unter gelinder Erwärmung, und, als er die anfangende Bildung eines krystallinischen Körpers, $€Cl^3$, bemerkte, hörte er damit auf. Die Flüssigkeit wurde destillirt, um Chlorgas und Salzsäuregas durch Kochen auszutreiben, und noch ein Mal umdestillirt, wobei das zuerst und das zuletzt Uebergehende besonders aufge-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 377.

fangen wurde, indem es freie Säure und Chlorkohlenstoff enthielt. Die mittelste Portion besass folgende Eigenschaften: Sie ist farblos, sinkt in Wasser unter, ohne aufgelöst zu werden, lässt sich unverändert destilliren, löst sich in Alkohol und Aether. Gleicht im Ansehen dem Chloräther, ist aber weniger flüchtig. Sie ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	14,30	2	14,55
Wasserstoff	1,30	2	1,18
Chlor . .	84,40	4	84,27.

$= C^2H^2 + 2Cl$, oder Formylsuperchlorür, entsprechend dem Formyloxyd, von dem wir angenommen haben, dass es in der aus essigsaurem Methyloxyd mit Chlor erhaltenen Flüssigkeit enthalten sei. Laurent berechnet das Atom doppelt so schwer, und nennt es Hydrochlorate de Chloréthérise $= C^4H^2Cl^6 + 2HCl$.

Wird es unter gelinder Erwärmung durch Stückchen von geschmolzenem Kalihydrat zersetzt, so entwickelt sich ein flüchtiger Körper von äusserst stechendem Geruch, der auf die Geruchsorgane ganz so heftig wirkt wie Ammoniakgas. Laurent hat diesen Körper, welcher entwickelt wird, nicht untersucht. Aus der nun angeführten Zusammensetzung folgt, dass, wenn Kalihydrat auf 2 Atome Formylsuperchlorür wirkt und dessen 8 Atome Chlor wegnimmt, es 4 Atome Sauerstoff verliert und 4 Atome Chlorkalium, 1 Atom ameisensaures Kali und 1 Atom C^2H^2O bildet; wenn dann dies, gleichwie die unteracetylige Säure (C^4H^6O), mit 1 Atom Wasser aus dem Kali zu einem, dem Aldehyd analogen Körper verbunden werden kann,

Digitized by Google

so war es gerade ein solcher, welcher dann entwickelt wurde, und dessen Entdeckung Laurent unmöglich entgehen konnte, wenn nicht sein verwickeltes theoretisches Lehrgebäude ihm die klaren Resultate von Ansichten verwechselt hätte, die das Einfachste und das mit den unorganischen Zusammensetzungen am meisten Analoge in diesen interessanten Verbindungen aufsuchen.

Wenn man diese Flüssigkeit mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt, so wird sie darin aufgelöst, und aus dieser Lösung fällt Wasser eine ölartige Verbindung, die farblos ist, schwerer als Wasser, unzersetzt überdestillirt werden kann, mit grüner Flamme brennt, einen ähnlichen Geruch besitzt wie der, welcher mittelst trocknen Kalihydrats entwickelt wird, und sich in Alkohol und Aether auflöst. Laurent vermuthet, dass bei seiner Bildung Wasserstoff oxydirt werde durch den Sauerstoff des Kali's, und dass sie aus $C^4H^2Cl^6$ bestehe, in welchem Fall sie eine Verbindung wäre von 1 Atom Formylchlorür mit 2 Atomen Kohlenchlorür $C^2H^2Cl + 2CCl$. Aber er hat sie nicht analysirt.

Bekanntlich hat man eine dem Chloral analoge Bromverbindung hervorgebracht, aber man kannte keine solche von Jod, wiewohl man Anlass hatte zu vermuthen, dass sie in der ätherartigen Flüssigkeit enthalten sei, die Johnston mit Jod, Alkohol und Salpetersäure erhielt (Jahresb. 1835, S. 328). Aimé *) hat dieselbe Aetherart hervorgebracht, aber unter einer langsameren Einwirkung, und er hat es wahrscheinlich gemacht, dass der Jodal.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 217.

Körper, welcher auf diese Weise erhalten wird, Jodal ist, weil er im Geruch und in den äusseren Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem Chloral hat. Er bekam ihn auf die Weise, dass er 4 Theile wasserfreien Alkohol mit 1 Theil Jod und 1 Theil concentrirter Salpetersäure mischte und das Gemisch einige Tage an einem kalten Ort stehen liess, bis das Jod durch ein ölähnliches Liquidum ersetzt war. Dabei ging allmälig Stickoxydulgas weg und nach 7 bis 8 Tagen war das Product fertig. Man nimmt es mit einer Pipette heraus, wäscht es, destillirt davon Alkohol und salpetrigsaures Aethyloxyd ab, und rectificirt es über kohlensaure Kalkerde und Chlorcalcium. Gleichwie das Chloral, wird es von Kalihydrat in ameisensaures Kali und Formylsuperjodid zersetzt. Das Jodal wird von Alkohol und Holzspiritus aufgelöst. Unter Wasser bedeckt es sich langsam mit feinen Krystallnadeln.

Bouchardat*) hat verschiedene Verbindungen des Formyls untersucht.

Formylsuperjodid.

Das Superjodid bereitet er auf folgende Weise: Zu $6\frac{1}{2}$ Drachmen Alkohol mischt man abwechselnd Jod in kleinen Portionen und eine Lösung von Kalihydrat. Die Masse wird beständig umgeschüttelt und man achtet darauf, dass jedesmal so viel Kali hinzukomme, um die Farbe des aufgelösten Jods verschwinden zu machen. Durch jedesmaligen mässigen Zusatz und Unterbrechungen desselben verhindert man, dass die Masse sich nicht erhitzt. Auf jene Menge von Alkohol wendet man 100 Gran Jod an. Während des Erkal-

*) Journ. de Pharm. XXIII, 1.

tens bekommt man dann 19¼ Gran Formylsuperjodid. Das übrige Jod hat Jodkalium in der Flüssigkeit gebildet. Bouchardat ist der Meinung, dass die ersten hinzukommenden Portionen Jod essigsaures Aethyloxyd bilden, und dass es erst dieses sei, woraus das Superjodid entstehe, und er führt an, dass er von einer bestimmten Menge Jod mehr Formylsuperjodid erhalten habe, wenn er essigsaures Aethyloxyd angewandt hätte. Diese Ansicht kann jedoch nur zum Theil wahr sein. Wahrscheinlich wird hier, so wie von Chlor, neben dem essigsauren Aethyloxyd Jodal gebildet, welches jedoch von dem Kali sogleich in Ameisensäure und Formylsuperjodid zersetzt wird.

Bouchardat hat ferner gezeigt, dass, bei der Destillation des Formylsuperjodids mit Quecksilberchlorid oder Quecksilberbromid, Verbindungen von Superchlorid mit Superjodid erhalten werden, die theils Gemische sind, theils in bestimmten Atomverhältnissen sich befinden.

Formylsulfid.

Der interessanteste seiner Versuche ist ohne Zweifel die Hervorbringung eines *Formylsulfids*. Als er 60 Grammen Zinnober und 20 Grm. Formylsuperjodid trocken wohl vermischte und bei einer äusserst gelinden und gemässigten Hitze destillirte, so bekam er in dem Retortenhalse gelbes Quecksilberjodid von zersetztem Superjodid, während ein gelbes Liquidum in die Vorlage tropfte. Dies war ölartig, schwerer als Schwefelsäure, von hepatisch aromatischem Geruch und süssem ätherartigen Geschmack. Von Kalihydrat wurde es in Schwefelkalium und ameisensaures Kali zersetzt. Es ist zu bedauern, dass sein Verhalten zu Schwefelkalium, KS, durchaus nicht unter-

Digitized by Google

sucht worden ist. Seine Verbindung mit Schwefeläthyl könnte eine Aetherart geben, in der die Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt wären.

Formylsupercyanid.

Bonnet*) hat gefunden, dass, wenn unterchlorigsaure Kalkerde trocken mit essigsaurer Kalkerde destillirt wird, sich Formylsuperchlorid in weit grösserer Menge und leichter, als nach den gewöhnlichen Methoden bildet.

Dies veranlasste ihn, Berlinerblau und Quecksilbercyanid mit unterchlorigsaurer Kalkerde zu destilliren. Dabei erhielt er, wenn die Hitze sehr gemässigt wurde, eine Flüssigkeit, die aus Wasser und einer darin aufgelösten Substanz bestand, die Chlorcalcium daraus abschied und dann durch Rectification über Chlorcalcium gereinigt wurde. Diesen Körper hält er für *Formylsupercyanid*. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, die nach Blausäure und Tabacksrauch riecht, völlig neutral ist, sich nicht anzünden lässt, in Wasser, Alkohol und Aether löst, und sich wenig oder nicht durch Alkali verändert. Er wurde jedoch nicht analysirt und seine wahre Natur kann also noch nicht als bekannt angesehen werden.

Oelbildendes Gas, als Radical für Aetherarten betrachtet.

Es ist bekannt, dass sich das ölbildende Gas, CH^2, mit Salzbildern zu Aetherarten verbindet. In diesem Fall muss es mit dem Aethyl, C^2H^5 und dem Methyl CH^3 von analoger Natur betrachtet werden, und wir haben hier also eine progressive Reihe von Radicalen, in welchem 1 Atom Kohlenstoff mit 2, $2\frac{1}{2}$ und 3 Atomen Wasserstoff verbunden ist. Sie vereinigen sich jedoch alle zu Doppelatomen mit Salzbildern; wir haben also

*) Journ. für pract. Chemie, X, 207.

Digitized by Google

C^2H^4Cl, Chloräther; $C^4H^{10}Cl$, Aethylchlorür und C^2H^6Cl, Methylchlorür. — Unter solchen Umständen muss das ölbildende Gas einen anderen Namen haben, welcher in der Nomenklatur leicht angewandt werden kann. Ich habe es in dem kürzlich herausgekommenen 8ten Bande meines Lehrbuchs der Chemie *Elayl*, von ελαίον, Oel, genannt, um dadurch seine ältere Benennung *ölbildend* anzudeuten, und den Chloräther Elaylchlorür. Es bleibt uns nun noch übrig, die entsprechenden Oxydverbindungen hervorzubringen, z. B. durch Einwirkung von Elaylchlorür auf essigsaures, ameisensaures, schwefelsaures, kohlensaures Silberoxyd zu versuchen, essigsaures, ameisensaures, schwefelsaures, kohlensaures Elayloxyd hervorzubringen, dann ferner dieses Oxyd C^2H^4O abzuscheiden, vielleicht davon einen Alkohol $C^2H^6O^2$ oder CH^3O hervorzubringen, u. s. w. Ich nehme mir die Freiheit, dies als einen Gegenstand für interessante Untersuchungen hervorzuheben, die in theoretischer Beziehung für die Wissenschaft von grossem Gewicht wären.

Elaylchlorür. Bestandtheil darin.

F. D'Arcet*) hat folgende Thatsache angegeben, die, im Fall sie richtig befunden würde, von grossem Interesse ist. Bekanntlich wird das Oel des ölbildenden Gases mit Chlor niemals rein erhalten, es wird dabei Salzsäure entwickelt, und zur Reinigung muss das Elaylchlorür, mit Schwefelsäure und Kalihydrat behandelt werden, durch welche ein darin eingemischter Körper zerstört wird. Diesen Körper hat D'Arcet dargestellt. Man destillirt das rohe Elaylchlorür im Wasser-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 108.

Digitized by Google

bade, so lange die Flüssigkeit bei + 85° kocht, wobei reines Elaylchlorür übergeht; dann hört das Kochen auf und beginnt nicht eher wieder als bei + 140°, wird aber bald + 180° und bleibt dann stationär. Der Körper, welcher dann destillirt, beträgt zwischen 1/4 und 1/5 von dem Ganzen; er ist eine höchst leichtflüssige, farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem, süsslichem, ätherartigem Geruch, dem des Weinöls ähnlicher als dem des Aethylchlorürs. Er lässt sich entzünden und verbrennt mit Flamme. Durch Chlor scheint er nicht verändert zu werden. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34,45	4	34,7
Wasserstoff	5,41	8	5,5
Sauerstoff	10,80	1	10,5
Chlor . .	49,34	2	49,3.

In Gasform wiegt er 4,93. D'Arcet nennt ihn Chloretheral und betrachtet ihn als Aethyloxyd, aus dem das Chlor, nach der Substitutions-Theorie, 2 Atome Wasserstoff weggenommen und diese durch 2 Atome Chlor ersetzt hat. Es ist eine von den vielen Proben, wie diese Theorie die wahrscheinlicheren Verhältnisse versteckt, und zu Ansichten Veranlassung gibt, die keine Prüfung aushalten können.

Bei der Bildung des Elaylchlorürs aus Elaylgas und feuchtem Chlorgas wird eine Portion Wasser zersetzt zu Salzsäure, und der Sauerstoff vereinigt sich mit dem Elayl, 1 Atom Elayloxyd verbindet sich mit 1 Atom Elaylchlorür zu diesem weniger flüchtigen Körper, welcher dann besteht aus:

1 At. Elaylchlorür . .	$= 2C + 4H$	$+ 2Cl.$
1 At. Elayloxyd . . .	$= 2C + 4H + O$	
1 At. basisches Elaylchlorür	$= 4C + 8H + O$	$+ 2Cl.$

Wenn ich ihn *basisches Elaylchlorür* nenne, so geschieht dies aus demselben Grunde, wie z. B. $PbCl + \dot{P}b$ basisches Chlorblei genannt wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers erklärt also deutlich die so sehr bestrittene Herkunft der Salzsäure bei der Bildung des Elaylchlorürs.

In Gasform besteht es aus:

1 Volum Elaylchlorür	= 3,4209
1 Volum Elayloxyd	= 1,5317
Verdichtet zu 1 Vol. bas. Elaylchlorür	= 4,9526.

Dies stimmt also mit dem Versuch sehr wohl überein und zeigt, dass das Elayloxyd besteht aus 2 Vol. Elaylgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, verdichtet zu 2 Volumen.

Elaylschwefelsäure.

Das Elayl ist der Gegenstand interessanter Untersuchungen von Regnault*) gewesen. Er hat gefunden, dass es sich mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet. Das Elaylgas wurde aus Alkohol mit Schwefelsäure bereitet und auf die Weise gereinigt, dass es zuerst geleitet wurde durch eine Lösung von Kalihydrat, dann durch 2, zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flaschen, darauf durch ein Liebig'sches Rohr, worin ebenfalls Schwefelsäure war, und von diesem in ein U förmig gebogenes Rohr, in dessen entgegengesetzte Oeffnung die aus einer Retorte entwickelten Dämpfe von rauchender Schwefelsäure geleitet wurden. Die Säure und das Gas verdichteten sich einander und schossen zu einem festen,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 98.

Digitized by Google

krystallisirten Körper an. Es hielt schwer, die ganze Menge von Säure völlig mit dem Gas gesättigt zu bekommen, aber Regnault zeigte, dass der zurückgebliebene Ueberschuss noch ungesättigte wasserfreie Säure war, und nicht wasserhaltige Schwefelsäure entstanden durch eine Reduction zu Unterschwefelsäure. Dieser Körper schmilzt bei $+80^{0}$, erstarrt aber beim Erkalten wieder krystallinisch. Er besteht aus 1 Atom Elayl und 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure $= C^2H^4\dddot{S}$. In Wasser aufgelöst verwandelt er sich sogleich in Isäthionsäure, die isomerisch ist mit zweifach schwefelsaurem Aethyloxyd. Bei seiner Auflösung werden 2 Atome der neuen Verbindung auf die Weise zersetzt, dass 2 Atome Wasser aufgenommen werden, von welchen das eine als Hydratwasser für die Isäthionsäure verwandt wird, und das andere sich mit 2 Atomen Elayl zu einem mit dem Aethyloxyd isomerischen Körper verbindet, denn

2 Atome Elayl . .	$= 4C + 8H$
1 Atom Wasser .	$= 2H + O$
1 Atom Aethyloxyd	$= 4C + 10H + O$.

Und man hat $C^4H^{10}O\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, welches die Zusammensetzung des zweifach schwefelsauren Aethyloxyds ist.

Regnault hat die mit diesem sauren Körper dargestellten Salze mit denen, auf gewöhnliche Weise hervorgebrachten; der Isäthionsäure verglichen, und sie in Betreff ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen identisch gefunden.

Regnault vergleicht sehr interessant das

Digitized by Google

Verhalten des ölbildenden Gases mit dem des Ammoniaks. Beide verbinden sich mit wasserfreier Schwefelsäure, und diese Verbindung nimmt 1 Atom Wasser auf, um das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals zu bilden, nämlich in dem einen Fall Ammoniumoxyd und in dem anderen Aethyloxyd.

Regnault hat dabei Liebig's Idee über die Natur der Isäthionsäure geprüft, und findet es unwahrscheinlich, dass diese Säure, nach Liebig's Meinung, aus $C^4H^8O\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + \dot{H}$ bestehe und in ihren Salzen dieses Atom Wasser noch bei $+300^0$ zurückhalte; eine Ansicht, in der ich ihm nur beitreten kann. Wenn die Isäthionsäure Unterschwefelsäure enthält, was nicht leicht mit völliger Gewissheit zu entscheiden ist, so kann ihre Zusammensetzung, wie ich in einer Arbeit über diese Art Säuren *) zu zeigen gesucht habe, nur $= C^4H^{10}O^2 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S}$, d. h. als Aethylsuperoxyd und Unterschwefelsäure, betrachtet werden.

Regnault hat noch eine vierte Säure entdeckt, die isomerisch ist mit dem zweifach schwefelsauren Aethyloxyd, und welcher er den von Magnus für die Weinschwefelsäure (Jahresb. 1834, S. 332) vorgeschlagenen Namen *Althionsäure*, Acide althionique, gegeben hat. Sie wird erhalten, wenn man 1 Theil Alkohol mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure oder 1 Th. Aether mit 4 Th. Schwefelsäure vermischt und erhitzt, bis sich ölbildendes Gas zu entwickeln anfängt, was zwischen $+160^0$ und $+180^0$ stattfindet. Aus der Althionsäure.

---

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1837, p. 66.

Digitized by Google

erhaltenen sauren Flüssigkeit nimmt man die Schwefelsäure durch kohlensaure Kalkerde weg, filtrirt das Kalksalz und zersetzt es mit Oxalsäure. Mit Basen bildet diese Säure Salze, die mit den Aethyloxyd-Doppelsalzen gleich zusammengesetzt sind, und worin der mit dem Aethyloxyd isomerische Körper eine von den Basen ist. Daher haben sie die Eigenschaft, eben so leicht wie diese, zersetzt zu werden. Aber ihre Form und Löslichkeit sind von denen der gewöhnlichen Aethyloxyd-Doppelsalze ganz verschieden. Regnault versuchte nicht, die Salze dieser Säure durch Alkali im Ueberschuss zu zersetzen. Es wäre von grossem Interesse gewesen zu erfahren, ob sie dabei gewöhnlichen Aether und gewöhnlichen Alkohol oder mit diesen isomerische, verschiedene Producte liefern.

Das *Ammoniaksalz* schiesst aus einer sehr concentrirten Lösung in kleinen glänzenden Schuppen an, die kein Krystallwasser enthalten und in der Luft feucht werden.

Das *Barytsalz* krystallisirt erst aus einer sehr concentrirten, fast syrupdicken Lösung beim freiwilligen Verdunsten in sphärischen Gruppen von feinen, seideglänzenden Nadeln, die 2 Atome Krystallwasser enthalten, welche im luftleeren Raume weggehen. Es ist viel leichtlöslicher als schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde; auch löst es sich in Alkohol, und viel mehr in der Wärme als in der Kälte. In der Luft verändert es sich nicht. Wird seine concentrirte Lösung gekocht, so fällt schwefelsaure Baryterde nieder, die Flüssigkeit wird sauer von Schwefelsäure und enthält neben dieser eine kleine Portion Isäthionsäure,

die man durch Sättigung mit Kalkerde oder Baryterde bekommen kann.

Das *Kalksalz* kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern es trocknet zu einer Salzmasse ein.

Ich halte es für überflüssig, die Zahlenresultate der Verbrennungs-Analysen anzuführen.

Platinsalze mit Kohlenwasserstoff.

Zeise *) hat seine Untersuchungen über die brennbaren Platinsalze (Jahresb. 1833, S. 300) wieder aufgenommen. Bekanntlich zeigte Zeise, dass diese Salze chemisch gebundenen Kohlenwasserstoff oder das, was ich hier Elayl genannt habe, enthalten, worauf Liebig darzulegen suchte, dass dies ein Irrthum sei und dass sie aus Chlorplatin und Aethyloxyd beständen (Jahresb. 1836, S. 366). Die neuen Versuche scheinen mit der äussersten und gewissenhaftesten Genauigkeit, wie nur Versuche dieser Art angestellt werden können, ausgeführt worden zu sein.

Er wählte das Kaliumdoppelsalz, als das beständigste, zur Analyse. Es enthält:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kalium	10,610	1	10,5584
Platin	52,919	2	53,1572
Chlor	28,640	6	28,6193
Kohlenstoff	6,400	4	6,5893
Wasserstoff	1,071	8	1,0758.

Schwerlich kann man eine vollkommnere Uebereinstimmung zwischen der Theorie und dem factischen Resultate verlangen. Das Salz ist dann zusammengesetzt aus:

*) Poggend. Ann. XL, 234.

1 At. Chlorkalium	=	K	$+ 2Cl$
2 At. Platinchlorür	=		$2Pt + 4Cl$
4 At. Elayl . .	=		$4C + 8H$
1 Atom Doppelsalz	=	$K + 2Pt + 6Cl + 4C + 8H$.	

Die Ansicht über die Bildung und Zusammensetzung dieser Salze kann nach meiner Art sie zu beurtheilen, in der Kürze auf folgende Weise aufgefasst werden: Das Elayl besitzt eine bestimmte Verwandtschaft zum Platin, es verbindet sich sowohl mit dem Metalle als auch mit seinem Oxydul, Chlorür und vielleicht auch mit seinen Oxydulsalzen. Wird Platinchlorid mit Alkohol destillirt, so bildet sich aus dem halben Chlorgehalt des Chlorids Salzsäure, und mit dem dabei zersetzten Alkohol die Producte, welche durch die Zersetzung des Alkohols mit Chlor entstehen. Aber die katalytische Einwirkung der Salzsäure auf einen anderen Theil Alkohol, unterstützt durch die Verwandtschaft des entstehenden Platinchlorürs zum Elayl, katalysirt den Alkohol zu Wasser und Elayl, von welchem sich ein Doppelatom mit 1 Atom Platinchlorür zu $PtCl + C^2H^4$ verbindet. Wenn dieses Salz, in Wasser aufgelöst, durch Kupfer oder ein anderes Metall reducirt wird, so entsteht ein Chlorür oder Chlorid von diesem Metall, und Elaylplatin fällt nieder. Ein Theil davon wird jedoch zersetzt in ölbildendes Gas und metallisches Platin. Wird die Lösung des Elaylchlorürs durch Kali oder Kalkerde gefällt, so fällt Elaylplatinoxydul nieder, dessen detonirende Eigenschaften aus Zeise's erster Arbeit bekannt sind. Vermischt man die Auflösung mit einer abgemessenen Menge salpetersaurem Silberoxyd, so fällt die Hälfte des Chlors als Chlorsilber nie-

Digitized by Google

der, vermischt mit salpetersaurem Platinoxydul, und das Platinchlorür bleibt für einige Augenblicke mit dem doppelten Elaylgehalt verbunden. Die Verbindung ist von wenig Bestand, wird aber von grösserer Beständigkeit erhalten, wenn die Lösung des Elaylchlorürs vorher mit Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium vermischt wird; dann entsteht ein Doppelsalz von 1 Atom Chlorkalium und 1 Atom Platinchlorür, wobei das übrig bleibende Atom Platinchlorür mit dem doppelten Elaylgehalt sich mit dem Doppelsalze zu einem Körper vereinigt, dessen Zusammensetzung mit der Formel (KCl + PtCl) + (PtCl + $2C^2H^4$) ausgedrückt werden kann. Diese Ansicht wird noch weiter unterstützt durch die Eigenschaft des Elayls, sich mit wasserfreier Schwefelsäure zu verbinden $= \ddot{S} + C^2H^2$, wie wir im Vorhergehenden, S. 441, gesehen haben, und die Vorstellung hat eine Einfachheit angenommen, die mit der Einfachheit der Zusammensetzung rein unorganischer Verbindungen vergleichbar ist.

Gegen Zeise's analytische Resultate hat Liebig *) Einwendungen gemacht. Er hält Zeise's analytische Resultate darin für fehlerhaft, dass er 2 Atome Wasserstoff zuviel erhalten habe, und dass also der Kohlenwasserstoff, welcher in der Verbindung sich befindet, nicht, wie Zeise angegeben hat, C^4H^8 sei, sondern eigentlich C^4H^6. Er gründet seine Vermuthung auf den Umstand, dass man, zufolge seiner Erfahrung, bei dieser Art Analysen immer 5 bis 6 Milligrammen Wasser mehr erhalte, als aus dem Wasserstoffgehalte

*) Ann. der Pharmac. XXIII, 12.

in dem Versuche hergeleitet werden müsse, und da in Zeise's Versuchen der Wasserstoffgehalt um $^5/_{10000}$ vom Gewicht des Salzes zu geringe ausgefallen, so könne angenommen werden, dass der richtige Wasserstoffgehalt nicht 1,0758, sondern 0,809 gewesen sei. Bei einer flüchtigen Betrachtung sieht dies ganz annehmbar aus, ist aber bei einer näheren Kritik nicht haltbar. Der Unterschied zwischen Liebig's berechneten und Zeise's gefundenen Wassergehalt ist 0,2618 Procent vom Gewicht des Salzes. Zeise verbrannte 2,052 Grammen Salz, die dann einen Ueberschuss von erhaltenem Wasser nicht von 5 Milligrammen, sondern von fast 5 Centigrammen voraussetzen, und ein solcher ist bei einer einigermaassen gut angestellten Analyse unmöglich.

Nach Liebig's Ansicht würde das Salz C^4H^6 + Ȼl und eine bis dahin unbekannte Platinverbindung von Pt^2Ȼl enthalten; aber ohne eine solche anzunehmen, deren Existenz nicht bewiesen ist, würde die Verbindung für Acetylplatinchlorür angesehen werden können. Das Acetyl ist ein elektronegatives Radical, und es wäre wohl für wahrscheinlich zu halten, dass ein solches sich vorzugsweise mit dem Platin verbinde; aber diese Ansicht hat zwei Umstände gegen sich, nemlich 1) würde das Platinchlorür kein Doppelatom von dem Radical enthalten, sondern nur C^2H^3, was nicht wahrscheinlich ist, und 2) ist es nach dieser Ansicht besonders schwer zu erklären, wie bei der Bildung des Salzes die beiden Atome Wasserstoff aus C^4H^8 weggenommen worden wären, wenn die beiden Atome Chlor, die das Chlorür verliert, nicht nur Salzsäure hervorbringen,

Digitized by Google

sondern ausserdem, nach Zeise's bestimmten Versuchen, auch Aldehyd und essigsaures Aethyloxyd, und sie sich also auf Kosten von zerstörtem Alkohol, der keine Bestandtheile an das Salz abgeben konnte, in Salzsäure verwandelt haben.

Inzwischen ist Liebig's Abhandlung hierüber von grossem Interesse, und ich habe daraus schon im Vorhergehenden an mehreren Stellen verschiedene wichtige Facta angeführt, z. B. die Bildung von Aethyloxydkali, die Verbindung des Alkohols mit Kalkerde, so wie ein neues Platinsalz. Dies letztgenannte, S. 199, hält er für dasselbe, welches mit Acetylchlorür verbunden in Zeise's brennbaren Salzen enthalten sein würde. Es ist jedoch offenbar, dass, wenn diese Ansicht richtig wäre, worüber so lange kein Urtheil gefällt werden kann, als die Natur dieses Salzes ganz unbekannt ist, das neue Chlorür gleichwohl mit Elaylchlorür verbunden in diesen Salzen enthalten sein kann.

Saure Gährung. Theorie der sauren Gährung.

Liebig*) hat über die Essiggährung eine sehr aufklärende Untersuchung mitgetheilt, die nicht nur von grosser theoretischer Wichtigkeit ist, sondern auch wichtige Vorschriften für die Essigfabrikation gibt. Das allgemeine Resultat davon ist, dass, wenn sich der Alkohol auf Kosten der Luft zu Essigsäure oxydirt, er sich nicht auf ein Mal in dieselbe verwandelt, sondern alle dieselben gradweise geschehenden Wasserstoffverluste durchgeht, welche bei der Zerstörung durch Chlor und andere Oxydations-Methoden bekannt sind. Zuerst wird Aldehyd gebildet, darauf dieser zu acetyliger Säure oxydirt und am Ende diese zu was-

*) Annal. der Pharmacie, XXI, 113.

serhaltiger Essigsäure. Dabei geht die Verwandlung des Alkohols in Aldehyd nicht erst gänzlich vor, sondern auf einmal erfolgen gleichzeitig die Oxydation des neugebildeten Aldehyds und die Veränderung des noch unveränderten Alkohols in Aldehyd. Wenn dann der Zutritt von Sauerstoff zu sparsam ist, so findet die in den Essigbrauereien sehr gewöhnliche nachtheilige Erscheinung statt, dass, nachdem die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade sauer geworden ist, sie nicht mehr sauer wird und der meiste Alkohol daraus verschwindet, indem er zu Aldehyd oxydirt und dieser allmälig mit der warmen, fast sauerstofffreien Luft weggeführt wird. Destillirt man nun von einer Probe des Essigs, z. B. von 4 Pfund oder 2 Maass, in einer gläsernen Retorte mit gut abgekühlter Vorlage, ungefähr $\frac{1}{16}$ Maass ab, so ist dies eine aldehydhaltige Flüssigkeit, die man auf einen grösseren oder geringeren Gehalt an Aldehyd auf die Weise prüft, dass man ein Wenig davon in einem gewöhnlichen Probirrohr mit ein wenig Kalihydrat mischt und gelinde erhitzt. Hierbei wird Aldehydharz gebildet, welches die Flüssigkeit färbt und zwar nach den ungleichen Mengen von gelb bis dunkelbraun. Dies beweist dann, dass der Luftwechsel zu schwach ist und verstärkt werden muss.

Säure im Sauerkraut.

Liebig*) hat ferner dargethan, dass die Säure, welche sich im Sauerkraut bildet, nicht Essigsäure, sondern Milchsäure ist. Er hat sie daraus abgeschieden, milchsaure Salze damit dargestellt, und

*) Annal. der Pharmac. XXIII, 13.

sie zum Ueberfluss von einem seiner Schüler durch Verbrennung analysiren lassen.

Ueber die sogenannte Lampensäure sind Versuche angestellt worden von A. Connel *), Leroy **), Mertens ***) und Böttger †). Von diesen sind fast nur die von Connel mit einer solchen Genauigkeit angestellt, dass sie zu bestimmten Resultaten führen. Er hat die Frage untersucht, ist die Lampensäure acetylige Säure? Bekanntlich hielt Liebig bei der Entdeckung der letzteren (Jahresb. 1837, S. 315) es für wahrscheinlich, dass die Lampensäure acetylige Säure sei. In diesem Fall reducirt sie Silbersalze und liefert essigsaures Silberoxyd, ohne alle Entwickelung von Kohlensäuregas. Connel hatte vorher dargethan, dass die Lampensäure ein Gemisch von Essigsäure und Ameisensäure enthalte, verunreinigt mit ätherartigen Producten, und seine neuen Versuche bestätigen jene älteren. Die Reduction von Silber- und Quecksilber-Salzen wird stets von Kohlensäuregas-Entwickelung begleitet, aber er fand immer essigsaures Silberoxyd zugleich gebildet, und es bleibt daher noch die Frage zu beantworten übrig, ob diese Essigsäure von Anfang an als solche vorhanden gewesen oder ob sie ihre Entstehung der acetyligen Säure verdankt. Beides kann wahrscheinlich sein. Mertens erhielt aus der unvollständigen Verbrennung des Alkohols neutrale, ätherartige Producte, Böttger Lampensäure.

*) L. and. E. Phil. Mag. XI, 175.

**) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 583.

***) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 337.

†) Journ. für pract. Chemie, XII, 232.

fast nur Wasser. Aus Aether bekam Mertens ein Gemisch von Aldehyd und Essigsäure, und Böttger aus Aether, Salpeteräther und Essigäther ungleich beschaffene saure Producte, deren Säure er nicht genauer bestimmte. Leroy erhielt eine ölartige flüssige Säure von 1,13 specif. Gewicht, von der Mertens glaubt, dass sie ein Gemisch von Weinöl und Essigsäure gewesen sei.

So lange der Versuch so angestellt wird, dass es vom Zufall abhängt, in welcher Quantität die Dämpfe des brennbaren Körpers mit atmosphärischer Luft gemischt sind, können alle möglichen Producte durch die Oxydation des Alkohols, von einem Gemisch von Aldehyd und Wasser an bis zu einem Gemisch von Kohlensäure und Wasser, erhalten werden und Niemand wird gleiche Resultate bekommen. Diese Versuche müssen so angestellt werden, dass zusammengewickelter Platindraht in einer tubulirten Retorte mit Vorlage über Alkohol oder Aether glüht, während dem mittelst eines passenden Saugapparats durch den Tubulus der Retorte Luft bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit eingesogen wird, mit Hülfe eines zweckmässigen Rohrs, dessen innere Oeffnung durch die Flüssigkeit abgesperrt ist, wobei der Saugapparat die Luft aus dem Tubulus der mit Eis und Kochsalz umgebenen Vorlage saugt. Dann kann man die Schnelligkeit des Luftstroms reguliren und die Verschiedenartigkeit der Producte untersuchen, nach ungleich grossem Zutritt der Luft, und man kann auf diese Weise alles aufsammeln, was durch die Verbrennung hervorgebracht wird, da man das Gas aus der Vorlage durch Alkali, Kalkwasser, Schwefelsäure, u.s.w.,

Digitized by Google

leiten kann. Nur auf diese Weise kann man zu einer einigermaassen sicheren Kenntniss über diese Körper gelangen, die schwerlich von denen verschieden sein können, welche durch partielle Oxydation des Alkohols auf andere Weise hervorgebracht werden *).

Producte der trocknen Destillation. 1. Destillations-Producte von Holz. Holzalkohol.

A. Connel **) hat den Holzalkohol dem zersetzenden Einfluss der Ausladung der elektrischen Säule, nachdem er ihn durch kleine Zusätze von aufgelösten Substanzen leitender gemacht hatte, unterworfen. Uebrigens hat er aus diesen Versuchen ganz dieselben Schlussfolgerungen gezogen, welche er aus einer gleichen Behandlung des Weinalkohols aufgestellt hat (Jahresb. 1837, S. 295).

Löwig ***) hat den Einfluss von Kalium auf wasserfreien Holzalkohol untersucht und hat gefunden, dass er von ganz gleicher Art wie der von Kalium auf Weinalkohol ist. Der Holzalkohol erhitzt sich und geräth ins Kochen, aber es entwickelt sich kein Wasserstoffgas. Die Auflösung muss in einem Kolben mit langem und gut abgekühltem Halse geschehen, um nicht zuviel Holzalkohol zu verlieren. Wenn das Kalium nicht mehr darauf einwirkt, erkaltet die Masse, und ist dann syrupdick. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich daraus ein gelblicher, ölartiger Kör-

*) Ed. N. Phil. Journ. XXIV, 198.

**) In der grössten Menge bildet sich der unerträglich riechende, besonders die Augen heftig angreifende, flüchtige Körper, wenn man Platin- oder Iridium-Pulver oder eine glühende Kohle auf einem Löffel oder in einem Drathkörbchen liegend, über der Oberfläche von Aether glühen lässt. W.

***) Poggend. Ann. XLII, 404.

per ab, der auf der alkoholischen Lösung schwimmt. Dieser hat einen pfeffermünzartigen Geschmack und Geruch, und kocht bei + 100°, aber der Kochpunkt stieg während der Destillation bis auf + 200°. Durch Anwendung von ungelöschtem Kalk, über welchen man ihn destillirt, bekommt man ihn farblos.

Der flüchtigere Theil des neugebildeten Körpers war anders zusammengesetzt, als der weniger flüchtige Theil. Aber beide stimmten darin überein, dass sie Sauerstoff enthielten und ein Radical aus Kohlenstoff und Wasserstoff hatten. Folgende sind die analytischen Resultate:

	Der flüchtigere Theil	Der weniger flüchtige Theil
Kohlenstoff	66,638	80,940
Wasserstoff	10,227	10,270
Sauerstoff	23,135	8,790.

Nach Löwig's eigner Berechnung ist der erstere $= C^{10}H^{20}O^{3}$ und der letztere $C^{8}H^{12}O$. Löwig nimmt vermuthlich an, dass eine Abweichung zwischen dem gefundenen Kohlenstoffgehalt und dem berechneten von $2\frac{1}{2}$ bis 5 Procent vom Gewicht des analysirten Körpers nur ein Beobachtungsfehler sei. Dann nimmt er für diese den Maasstab sehr liberal an. In Rücksicht auf die gegebenen Formeln möchte wohl jeder Leser noch eine und die andere Frage aufwerfen: z. B. wenn der Holzalkohol $C^{2}H^{8}O^{2}$ ist und er durch Oxydation des Kaliums, ohne Entwickelung von Wasserstoffgas, Sauerstoff verliert, so kann man wohl die Möglichkeit einsehen, dass $C^{2}H^{8}O$, oder $C^{4}H^{16}O$ entstehen können; aber wie durch Reduction mit Kalium aus einem Oxyd, worin nur 2 Atome Sauerstoff angenommen werden, ein anderes entsteht,

welches 3 Atome Sauerstoff enthält, und wie von einem Radical, in welchem sich die Anzahl der Kohlenstoffatome zu der der Wasserstoffatome = 2 : 8 verhält, andere Radicale entstehen, in welchen der Kohlenstoff sich zu dem Wasserstoff verhält, wie 2 : 4 und 2 : 3, ohne dass Wasserstoff frei wird, muss Löwig noch erklären.

Schwefelsaures Methyloxyd.

Regnault*) hat gezeigt, dass, wenn Methyloxydgas bis zur Sättigung von wasserfreier Schwefelsäure aufgesogen wird, man neutrales schwefelsaures Methyloxyd bekommt. Dieser Umstand, welcher im Ganzen ziemlich natürlich scheint, ist jedoch aus dem Grunde merkwürdig, weil er darlegt, dass die Ursache, warum die ätherartigen Oxyde sich nicht direct mit Säure zu neutralen Verbindungen vereinigen, in der Gegenwart von Wasser liegt, welches sie von der Säure nicht zu scheiden vermögen und wovon sie auch in der Wärme bisweilen ausgetrieben werden.

Holzäther, kohlensaures Methyloxyd.

Dumas**) und Peligot haben gefunden, dass, wenn man wasserfreie Baryterde in Holzalkohol auflöst und Kohlensäuregas in die Lösung leitet, besonders wenn die Flüssigkeit warm ist, ein weisses, schuppiges, perlmutterglänzendes, an der Luft unveränderliches und in Wasser lösliches Salz niederfällt, welches aus 1 Atom kohlensaurer Baryterde und 1 Atom kohlensaurem Methyloxyd besteht.

Schwefelsaures und oxalsaures Methyl oxyd mit Kalihydrat.

Löwig***) hat schwefelsaures und oxalsaures

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 106.

**) Comptes rendus hebdomadaires de l'Acad. des Sc. 1837, № 12.

***) Poggend. Ann. XLII, 409.

Digitized by Google

Methyloxyd mit Kalihydrat destillirt und hat gefunden, dass nicht Holzalkohol, sondern eine von demselben ganz verschiedene, ätherische Flüssigkeit von angenehmem, süssem Geschmack erhalten wird, die durch Rectification leicht gereinigt wird. — Löwig scheint nicht darauf bedacht gewesen zu sein, dass die Analyse dieser Flüssigkeit von besonderem Gewicht hätte sein können, er fügt nur hinzu, dass sie sich zum Holzalkohol verhalte, wie schwefelsäurehaltiges Weinöl zum Weinalkohol. Die mit oxalsaurem Methyloxyd erhaltene Flüssigkeit würde also, wörtlich genommen, Schwefelsäure enthalten. Vermuthlich wollte Löwig glauben machen, er habe eine Verbindung aus $C^2H^6O\ddot{C} + C^2H^4\ddot{C}$ entdeckt.

Methyloxyd mit fetten Säuren.

Lassaigne*) hat gefunden, dass die Talgsäure, mit 2 Theilen Holzalkohol und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt und 10 bis 25 Minuten lang gekocht, in talgsaures Methyloxyd verwandelt wird. Dies ist nach dem Waschen und Reinigen krystallinisch, halb durchscheinend und gelblich. Es schmilzt bei $+43^0$, ist leichter als Wasser, neutral, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus. Alkali entwickelt daraus Alkohol.

Laurent**) hat margarinsaures, elaïdinsaures und ölsaures Methyloxyd durch Kochen dieser Säuren mit Holzalkohol und Salzsäure dargestellt und analysirt.

Das *margarinsaure Methyloxyd* gleicht vollkommen dem margarinsauren Aethyloxyd.

---

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 371.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 294.

Digitized by Google

Das *elaïdinsaure Methyloxyd* ist flüssig, und bei + 18° von 0,872 specif. Gewicht. Laurent hat es nicht genauer beschrieben, aber wohl die Analyse desselben mitgetheilt. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,51	37	76,90
Wasserstoff	12,40	72	12,22
Sauerstoff	11,09	4	10,88.

Es besteht aus:

1 Atom Elaïdinsäure . . $= 35C + 66H + 3O$
1 Atom Methyloxyd . . . $= 2C + 6H + O$
1 At. elaïdinsaures Methyloxyd $= 37C + 72H + 4O.$

Das *ölsaure*, d. h. *unterelaïdinsaure Methyloxyd* wird wie die vorhergehenden dargestellt und ist der Aethyloxydverbindung ganz ähnlich. Sein specif. Gewicht ist 0,879 bei + 18°. Von salpetersaurem Quecksilber wird es in elaïdinsaures Methyloxyd verwandelt.

Chlorcyan-Methyloxyd.

Aimé*) hat gefunden, dass, wenn man eine Lösung von Quecksilbercyanid in Holzalkohol mit Chlor behandelt, wie bereits S. 424 angegeben wurde, durch Destillation dann eine Flüssigkeit erhalten werden kann, die 1,25 specif. Gewicht hat, unter + 50° kocht und aus 1 Atom Methyloxyd und 1 Atom Chlorcyan besteht. Sie wird zersetzt durch Ammoniak sogleich und durch Wasser nach einigen Tagen.

Korksaures Methyloxyd.

Laurent**) hat auf die Art, wie S. 423 beim korksauren Aethyloxyd angeführt ist, korksaures Methyloxyd hervorgebracht. Im Ansehen und in

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 222.
**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 162.

Digitized by Google

seinen Eigenschaften gleicht es jenem vollkommen und hat bei + 18° ein specif. Gewicht von 1,014. Seine Zusammensetzung fand er entsprechend der Formel $^{2}_{6}\dot{M} + ^{8}_{12}\ddot{S}u$.

Methyloxyd mit Cyansäure.

Richardson *) hat angegeben, dass, wenn Cyanursäure der trocknen Destillation unterworfen und die Dämpfe der wasserhaltigen Cyansäure, die dabei gebildet werden, in Holzalkohol verdichtet werden, nach einer Weile daraus schöne, dünne, weisse Krystalle anschiessen. Diese Krystalle sind in Wasser, Weinalkohol und Holzalkohol löslich; die Lösung ist neutral. Bei der trocknen Destillation werden sie theilweise zersetzt und lassen Cyanursäure zurück. Mit Kali liefern sie beim Kochen Holzalkohol. Sie bestehen aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,634	6	30,830
Wasserstoff	5,113	12	5,033
Stickstoff	23,650	4	23,801
Sauerstoff	40,603	6	40,336.

Richardson hält es für wahrscheinlich, dass die Bestandtheile zu $2\dot{C}y + C^2H^6O + 3\dot{\bar{H}}$, oder zu zweifach cyansaurem Methyloxyd mit 3 Atomen Wasser, zusammengepaart seien. Dies stimmt vollkommen mit der Zusammensetzung überein, aber nicht mit den chemischen Eigenschaften. Zufolge der Formel müsste die Verbindung sauer sein und Doppelsalze geben können. Sie enthält ausserdem 3 Atome Wasser, anstatt 1 Atom, was jedoch erklärlich wäre, wenn die 2 Atome Was-

*) Ann. der Pharmac. XXIII, 138.

Digitized by Google

ser abgeschieden werden könnten, aber dies findet nicht statt. Wahrscheinlich ist also dieser Körper nicht das, was Richardson's Formel ausdrückt. Was er ist, ist schwer zu sagen. Er kann bestehen aus 1 Atom cyansaurem Methyloxyd verbunden mit einem anderen Körper, der aus $CN^2H^6O^4$ besteht, und welcher sich hier mit dem cyansauren Methyloxyd verbindet, gleichwie das Chlorkohlenoxyd oder Oxamid mit kohlensaurem oder oxalsaurem Aethyloxyd. Dies stimmt wenigstens mit seiner Eigenschaft, neutral zu sein, überein.

Methylcyanür mit Salzen.

Gregory*) hat gefunden, dass, wenn gewöhnliches Cyaneisenkalium und schwefelsaures Methyloxyd-Kali in concentrirten Lösungen vermischt und bis zum Krystallisationshäutchen verdunstet werden, daraus ein gelb gefärbtes Salz anschiesst, welches dem Cyaneisenkalium ganz ähnlich ist, und 13,5 Procent Krystallwasser enthält. Es ist in Alkohol unlöslich. Dieses Salz hat eine sehr merkwürdige Zusammensetzung, die durch die Formel $(K\mathrm{Cy} + \frac{2}{6}M\mathrm{Cy}) + 3\,(K\mathrm{Cy} + Fe\mathrm{Cy}) + 8\dot{H}$ ausgedrückt werden kann.

Die Mutterlauge ist alkalisch. Kochender Alkohol zieht aus ihrem eingetrockneten Rückstand ein Salz, welches aus $\frac{2}{6}M\mathrm{Cy} + 3\dot{K}\ddot{S}^2 + \frac{2}{6}\dot{M}$ besteht. Das Salz im letzteren Gliede kann betrachtet werden, als habe es zur Basis $\frac{2}{6}\dot{M} + 3\dot{K}$, verbunden mit einer Quantität Schwefelsäure, deren Sauerstoff $1\frac{1}{2}$ Mal so viel beträgt, wie der der Basis. Beim Vermischen von 3 Atomen Kaliumcyanür

*) Annalen der Pharmacie, XXII, 69.

mit 3 Atomen schwefelsaurem Methyloxyd-Kali entsteht 1 Atom von jedem der beschriebenen Salze, während 2 Atome Kali frei werden.

Pyroxanthin. Der rohe Holzspiritus, so wie er bei der Essig-Bereitung durch trockne Destillation von Holz erhalten wird, ist gelb. Bei der Rectification ist das zuerst Uebergehende am gelbsten. Diese gelbe Farbe ist von einem eigenthümlichen färbenden Stoff abhängig, der durch Kalkerdehydrat abgeschieden werden kann. Er ist in der von Pasch zu Stockholm angelegten Fabrik in Menge erhalten worden. Pasch hat mir denselben gezeigt, so wie auch seine Eigenschaft, sich in Gestalt eines gelben Gases zu verflüchtigen; aber er hat die Untersuchung desselben nicht weiter verfolgt. Seinerseits hat ihn auch Scanlan entdeckt in einer ihm angehörigen ähnlichen Fabrik. Er gab eine unvollständige Beschreibung davon und nannte ihn *Eblanin*, von Eblana, dem lateinischen Namen von Dublin, wo seine Fabrik belegen ist. Darauf ist er von Gregory *) richtig dargestellt und untersucht worden; und dieser hat ihn *Pyroxanthin* genannt.

Zu seiner Abscheidung gibt er folgende Vorschrift: Von dem rohen Holzspiritus werden 15 Procent abdestillirt, das erhaltene saure, gelbe Destillat wird so genau wie möglich mit Kalkerdehydrat gesättigt, und der Holzspiritus davon abdestillirt, welcher nun farblos übergeht. Der Rückstand in der Retorte enthält Kalkerdehydrat, essigsaure Kalkerde, so wie Resinat und Pyroxanthat von Kalkerde. Man behandelt ihn mit Salz-

---

*) Annal. der Pharmac. XXI, 143.

säure, die Essigsäure und Kalkerde auszieht. Das Zurückbleibende wird mit wenig Alkohol nach einander ausgekocht. Zuerst wird Brandharz aufgelöst, darauf etwas Harz und Pyroxanthin, und am Ende, wenn die Lösung nicht mehr braun sondern gelb ist, nur Pyroxanthin. Dann wird der ganze Rückstand in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Durch fractionirte Destillation bekommt man noch mehr Krystalle.

Es krystallisirt in gelben Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, woraus es krystallisirt. In offener Luft verflüchtigt es sich bei $+134^{0}$ und setzt sich darauf in Krystallen ab, bei $+144^{0}$ schmilzt es und erstarrt wieder krystallinisch; im verschlossenen Raum wird es bei trockner Destillation theilweise zersetzt. Schwefelsäure und Salzsäure lösen es mit schön purpurrother Farbe auf, es kann sogleich darauf mit Wasser wieder unverändert ausgefällt werden, aber nach einer Weile ist es schon zersetzt und fällt dann schwarzbraun nieder. Mit concentrirter Salpetersäure verbindet es sich unzersetzt und fällt daraus durch Wasser, wie es scheint, in Gestalt einer Pyroxanthin-Salpetersäure nieder. Mit Chlor bildet es Salzsäure und einen harzartigen Körper. Alkalien greifen es nicht an. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,736	21	75,79
Wasserstoff	5,283	18	5,30
Sauerstoff	18,981	4	18,91

Die Zusammensetzung konnte noch nicht durch die Analyse einer festen Verbindung constatirt werden.

Digitized by Google

Producte der Destillation des Theers.

Laurent *) hat einige Producte der trocknen Destillation entdeckt und analysirt. Bekanntlich erhält man bei der trocknen Destillation, besonders von harzartigen Stoffen, als letztes Product ein gelbes Sublimat, welches sich im Retortenhalse ansetzt. Dieses gelbe Sublimat hat Laurent aus Theer auf folgende Weise dargestellt: Er destillirte den Theer, bis $^4/_5$ davon übergegangen waren, brachte den Rückstand in eine kleinere Retorte und setzte die Destillation fort, während er die Vorlage im Anfang der Operation wechselte, um das zuerst übergehende Oel, welches nichts absetzte, abzuscheiden, und nur das darauf folgende, Krystallschuppen absetzende auffing. Die Destillation erforderte eine steigende Hitze, so dass die Retorte am Ende zwischen glühende Kohlen gebracht wurde. In dem Retortenhalse und in einem Theil des Halses der Vorlage setzte sich eine röthliche Masse ab. Der Retortenhals wurde abgeschnitten und inwendig mit ein wenig Aether befeuchtet, wodurch die Masse sich ablöste und mit einem steifen Eisendraht abgestossen werden konnte. Sie wurde nun in einem Mörser mit Aether gerieben und dann damit ausgekocht, wobei der Aether den rothen Farbstoff, ein zähes Oel und einen anderen krystallinischen Stoff wegnahm, und den gelben Stoff rein gelb gefärbt und pulverförmig zurückliess.

Chrysène. Er hat ihn *Chrysène* genannt.

Er ist schön gelb ohne einen Stich in's Rothe oder Grüne, krystallinisch pulverförmig, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt zwischen + 230°

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 136.

Digitized by Google

und + 235° und erstarrt dann zu einer aus platten Nadeln zusammengewebten Masse von etwas dunkler gelben Farbe. Bei höherer Temperatur kann er unter Zurücklassung von wenig Kohle sublimirt werden. Auf glühenden Kohlen entzündet er sich und verbrennt. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, beinahe unlöslich in Aether. Kochendes Terpenthinöl löst etwas mehr auf und setzt es beim Erkalten in gelben krystallinischen Flocken wieder ab. Brom entwickelt daraus Bromwasserstoffsäure und lässt einen braunen, bromhaltigen Körper zurück, der bei der trocknen Destillation zerstört wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte rothbraun mit violetten Stellen, aber in der Wärme mit schön dunkelgrüner Farbe aufgelöst. Die Säure färbt sich durch sehr wenig Chrysèn. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	94,83	3	94,25
Wasserstoff	5,18	2	5,30

Laurent macht darauf aufmerksam, dass die Eigenschaften des Chrysèns verschieden seien von denen des entsprechenden gelben Sublimats, welches bei der trocknen Destillation des Bernsteins erhalten wird, indem dieses zwischen + 80 und + 100° schmilzt und bei + 100° anfängt zu sublimiren.

Wird das Chrysèn kochend mit Salpetersäure behandelt, so entwickeln sich rothe Dämpfe, es schwillt auf und wird roth; hat man die Einwirkung der Säure sich vollenden lassen, so bleibt ein rother, theils etwas zusammenhängender Stoff zurück, der schwerer als die Säure ist. Die

Digitized by Google

Säure ist rothgelb gefärbt und lässt, mit Wasser vermischt, ein wenig gelbes Pulver fallen. Nach dem Abgiessen der Säure wird der Rückstand durch Auskochen mit Alkohol von aller zurückgehaltenen freien Säure befreit, worauf der ausgekochte Stoff nach dem Trocknen wie Quecksilberoxyd aussieht. Er ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte mit brauner Farbe. Kalihydrat in Alkohol löst ihn mit brauner Farbe und Säure fällt daraus braune Flocken. Auf glühenden Kohlen brennt er mit schwacher Detonation ab, wobei er gelbe und rothe Dämpfe erzeugt. In einem verschlossenen Rohr erhitzt, schmilzt er anfänglich, bläht sich dann auf und brennt, unter Hervorbringung eines dicken, braunen Rauchs, mit einer Art Explosion ab. Er besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	59,31	12	59,8
Wasserstoff	2,33	6	2,4
Stickstoff	11,66	2	11,7
Sauerstoff	26,70	4	26,1

Er besteht also aus:

1 At. eines organischen Oxyds . . . . $= 12C + 6H + O$

1 At. salpetriger Säure $= 2N + 3O$

$= 12C + 6H + 2N + 4O.$

Laurent nennt ihn *Nitrite de chrysénase*. Wir thun vielleicht besser, ihn unbenannt zu lassen, als uns dieser Nomenklatur zu bedienen. Der Name muss natürlicher Weise von einem passenden Namen für das Radical von dem Oxyd ab-

Digitized by Google

geleitet worden, welchen zu geben vielleicht noch zu frühzeitig ist.

Der Alkohol, womit das vorhergehende Nitrat ausgekocht worden ist, lässt beim Vermischen mit Wasser ein gelbes Pulver fallen, welches ein analoges aber noch nicht untersuchtes Nitrit ist.

Idrialin mit Salpetersäure.

Auf den Grund, dass das Idrialin aus einer gleichen relativen Anzahl von Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, versuchte Laurent, auch dieses mit Salpetersäure zu behandeln. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure gab es ein ganz ähnliches rothes Pulver, das, auf dieselbe Weise gereinigt, sich in Betreff seiner Eigenschaften dem eben beschriebenen ganz gleich verhielt; aber es hat eine davon verschiedene Zusammensetzung, nemlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	64,145	15	64,50
Wasserstoff	2,995	8	2,82
Stickstoff	10,500	2	9,98
Sauerstoff	22,360	4	22,70.

Es besteht also aus:

1 At. eines organischen Oxyds	$=15C+8H\quad+O$
1 At. salpetriger Säure	$=\quad+2N+3O$
	$=15C+8H+2N+4O.$

Pyrèn.

Bei der Bereitung des Chrysèns wurde bemerkt, dass dabei ein Liquidum übergegangen sei, welches Krystallschuppen absetze. Diese Schuppen sind ein von Laurent entdeckter Körper, den er *Pyrèn* nennt. Um ihn abzuscheiden, vermischt man den, zum Waschen des Chrysèns angewandten Aether, welcher daraus ein wenig Pyrèn ausgezogen hat, mit diesem dicken und mit Schuppen

Digitized by Google

untermengten Destillat, schüttelt das Gemisch um und stellt es dann in Eis, wobei gelbliche Blätter abgeschieden werden. Die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen gibt, gelinde verdunstet und abgekühlt, noch etwas mehr davon. Die Schuppen werden auf ein Filtrum gelegt, das Filtrum auf Löschpapier gebracht, dieses so oft erneuert, als es noch Oel einsaugt, und in einer Presse zwischen Löschpapier stark ausgepresst. Darauf werden die Schuppen destillirt und, wenn 5/6 davon übergegangen sind, das Destillat zuerst mit ein wenig Aether gewaschen, welcher Oel auszieht, und in kochendem Alkohol aufgelöst, aus dem sie beim Erkalten anschiessen. Das Angeschossene ist Pyrèn, ein wenig gelblich von einem Rückhalt von Chrysèn. Getrocknet gleicht es dem Talkpulver. Unter dem Microscop zeigt es sich in rhomboïdalen Tafeln angeschossen. Es schmilzt zwischen $+170^0$ und $+180^0$, und erstarrt darauf zu einer krystallinischen, lamellösen Masse. Es kann unverändert überdestillirt werden, sublimirt aber pulverförmig. Auf glühenden Kohlen gibt es einen Rauch ohne Geruch. Es ist dem Paranaphtalin sehr ähnlich und hat damit eine gleiche Zusammensetzung, nemlich C^5H^4, d. h. gleiche Zusammensetzung auch mit dem Naphtalin.

Es ist jedoch nicht Paranaphtalin, denn es liefert mit Salpetersäure ganz andere Producte.

Wenn das Pyrèn mit Salpetersäure behandelt wird, so zersetzen sie sich einander sehr schnell und das neue Product schwimmt wie ein dickes rothbraunes Oel obenauf, welches, nach dem Abgiessen der Säure, mit Wasser gewaschen, mit

Digitized by Google

Alkohol ausgekocht und dann getrocknet wird. Es gleicht nun dem Gummigutt, ist aber röther und so leicht schmelzbar, dass es in kochendem Alkohol fliesst, es ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen und auf glühenden Kohlen verhält es sich den vorhergehenden Nitriten gleich. Von Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	65,25	15	64,20
Wasserstoff	3,49	10	3,49
Stickstoff	9,34	2	9,80
Sauerstoff	21,76	4	22,51.

Es ist also zusammengesetzt aus:

1 At. eines organischen Oxyds . . . . $= 15C + 10H + O$

1 At. salpetriger Säure $= + 2N + 3O$

$= 15C + 10H + 2N + 4O.$

Laurent nennt es *Nitrite de Phyrènase*. Nach seinen älteren Versuchen gibt das Paranaphtalin mit Salpetersäure nicht Nitrit, sondern ein Oxyd, welches aus $C^{15}H^{4} + O$ besteht.

Chlorophenyl.

Laurent*) hat die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 348, angeführte Acide chlorophénisique mit stark concentrirter Salpetersäure behandelt. Die Einwirkung war sehr heftig, die Masse bläh'te sich auf und wurde röthlich. Die Säure wurde darüber mehrere Male nach einander cohobirt; am Ende war die Masse krystallinisch und aus der erkalteten Säure setzten sich noch mehr Krystalle ab. Dann wurde die Säure

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 316.

31*

Digitized by Google

mit Wasser abgewaschen und der Rückstand mit Alkohol umkrystallisirt. Diese Substanz nennt er Chlorophenyl:

Es krystallisirt in unregelmässigen Schuppen, hat keinen Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, schmilzt leicht und sublimirt in glänzenden Schuppen, die jedoch gelb werden. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,2	8	37,3
Wasserstoff	1,9	6	2,2
Sauerstoff	6,6	1	6,3
Chlor . .	54,3	4	45,2 *).

Laurent gibt dafür die Formel $C^8H^4Cl^4 + H^2O$. Offenbar ist es die Verbindung von einem Chlorür mit einem Oxyd. Da aber beide nicht auf demselben Sättigungsgrade sind oder das supponirte Radical nicht so getheilt werden kann, dass $\frac{1}{3}$ dem Sauerstoff und $\frac{2}{3}$ dem Chlor angehört, so sieht es jedoch aus, als bestände die Verbindung vielmehr aus

1 Atom eines Oxyds	$= 6C$	$+ 6H$	$+ O$		
2 Atomen Kohlenchlorür	$= 2C$			$+ 4Cl$	
1 At. der Verbindung	$= 8C$	$+ 6H$	$+ O$	$+ 4Cl.$	

Naphtalin-schwefelsäure.

Im letzten Jahresberichte, S. 296, führte ich einige Versuche an über die Beschaffenheit der Säuren, welche von Schwefelsäure und einer organischen Substanz ausgemacht werden, und bezeichnete die Naphtalinschwefelsäure als einen entscheidenden Beweis, dass in den Säuren, aus welchen eine Basis den organischen Körper nicht abscheidet, und mit welchen die Basis ein neutrales

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1837, p. 113.

Digitized by Google

Salz liefert mit der Quantität von Säure die 2 Atome Schwefel enthält, dieser Schwefel in Gestalt von Unterschwefelsäure enthalten sei. Eine spätere Fortsetzung dieser Versuche hat jedoch gezeigt, dass, wenn auch diese Schlussfolgerung richtig sein kann, die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure doch keinen entscheidenden Beweis dafür abgibt, wie ich nun zeigen werde.

Wenn so lange Naphtalin in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, als diese noch bei $+100^{0}$ etwas aufnehmen kann, und das Naphtalin darauf mit Wasser abgeschieden, wohl ausgewaschen und mit Wasser destillirt wird, so geht es mit den Wasserdämpfen sehr leicht über, und lässt in dem Wasser der Retorte einen neugebildeten Körper zurück. Mit gewöhnlicher Schwefelsäure bekommt man weniger davon, mit wasserfreier mehr. Im letzteren Fall bleiben mit dem Wasser zwei verschiedene Körper zurück, wovon der eine um so viel schwerlöslicher in Alkohol und Aether ist, dass sie durch Behandlung mit Alkohol getrennt werden können. Der leichtlöslichere ist es, welcher in beiden Fällen hervorgebracht wird. Diesen habe ich *Sulfonaphtalin* genannt. Bei freiwilliger Verdunstung schiesst es in Krystallen an, die warzenartige Gruppen bilden, unter $+80^{0}$ schmelzen, sich nicht in Wasser lösen, völlig neutral sind und von kaustischem Kali beim Kochen nicht angegriffen werden. Von Königswasser wird es äusserst schwierig zersetzt, indem es sich erst nach mehrtägiger kochender Digestion darin auflöst, woraus es durch Wasser ausgefällt wird, und wobei der sonderbare und gewiss ganz unerwartete Umstand stattfindet, dass die filtrirte

Flüssigkeit mit Chlorbarium nicht die geringste Spur von schwefelsaurer Baryterde liefert. Der Niederschlag ist ein harzartiger Körper, der in Alkohol und dem grösseren Theil nach in kaustischen Ammoniak mit brauner Farbe löslich ist. Diese Lösung kann verdunstet werden, ohne dass der Rückstand das Ammoniak so verliert, dass er sich nicht wieder in Wasser, mit einem unbedeutenden Rückstand, auflöste. Dieser mit Ammoniak verbundene Körper enthält also noch Schwefel, und das Königswasser hat seine oxydirende Wirkung auf das Naphtalin ausgeübt. Dieser Umstand verdient die Aufmerksamkeit der Chemiker, weil er zeigt, dass man nicht in allen Fällen darauf rechnen könne, dass Königswasser den Schwefel in Körpern von dieser Beschaffenheit in Schwefelsäure verwandelt. — Nur durch Verbrennung konnte der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt werden. — Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,974	20	75,317
Wasserstoff	4,879	16	4,919
Schwefel	10,000	1	9,811
Sauerstoff	10,147	2	9,883.

Er besteht also aus:

2 Atomen Naphtalin	=	20C + 16H
1 Atom schwefliger Säure	=	+ S + 2O
Sulfonaphtalin	=	20C + 16H + S + 2O.

Wenn 1 Atom Sulfonaphtalin mit 1 Atom wasserhaltiger Schwefelsäure verbunden wird, so hat man in der Säure absolut dieselbe Anzahl von einfachen Atomen, als wenn sich 2 Atome Naphtalin mit 1 Atom Unterschwefelsäure verbinden, und es ist unmöglich zu entscheiden, was hier

stattfindet, gleichwie es mit der Benzidschwefelsäure der Fall ist.

Den anderen Körper habe ich *Sulfonaphtalid* genannt. Er ist so schwerlöslich auch in wasserfreiem Alkohol und Aether, dass diese beim Kochen nur sehr wenig davon aufnehmen, welches beim Erkalten in Pulverform wieder niederfällt. Dieser Körper ist schwer schmelzbar und wird erst weit über + 100° flüssig. Bei der trocknen Destillation wird er mit dem Geruch nach schwefliger Säure zersetzt. In einem offenen Gefäss erhitzt, gibt er einen weissen Rauch, aus dem sich Krystalle und eine nicht krystallisirende Substanz absetzen. Diese Krystalle sind nicht mehr derselbe Körper. Von Alkalien wird es nicht angegriffen und zu Königswasser verhält es sich dem vorhergehenden ganz gleich.

Von salpetersaurer Baryterde verflüchtigt es sich, ehe eine Detonation beginnt, eben so grossentheils von einem Gemeng von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron. Mit Kupferoxyd verbrannt gab es

Kohlenstoff	77,146
Wasserstoff	5,131
Schwefel und Sauerstoff	17,723.

Die Verbrennungs-Analyse wurde angestellt, ehe ich darin Schwefel ahnte, weshalb ich in dem Rückstande der Verbrennung keine Schwefelsäure suchte. Nachdem ich die Gegenwart von Schwefel wahrgenommen hatte, verlor ich alles, was ich noch hatte, bei vergeblichen Versuchen, die Quantität des Schwefels genau zu bestimmen. Offenbar sind darin Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben relativen Verhältnissen enthalten, wie in dem

Digitized by Google

Benzid, nemlich = 12 : 10, und wenn dieser Körper dann Sulfobenzid mit doppelten Benzidquantitäten ist, so besteht er aus:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	24	77,72
Wasserstoff	20	5,19
Schwefel	1	8,52
Sauerstoff	2	8,47.

Ausser der im letzten Jahresberichte erwähnten neuen Naphtalinschwefelsäure habe ich noch eine gefunden, deren Baryterdesalz, wenn Naphtalin mit wasserfreier Schwefelsäure verbunden und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde gesättigt wird, mit der schwefelsauren Baryterde niederfällt, die schwach rosenroth ist. Durch Kochen mit kohlensaurem Natron wird sie daraus ausgezogen und aus dieser Lösung setzt sich ihre Natronverbindung durch Concentrirung als eine braune, klebende Masse ab. Diese ist löslich in Wasser und die Säure kann daraus durch im grossen Ueberschuss zugesetzte Salzsäure abgeschieden werden, worauf sie in Flocken niederfällt, die zu einer klebenden, sauren Masse, welche ich *Glutinschwefelsäure* genannt habe, zusammen fliessen. Sie ist mit einem braunen, elektronegativen, harzartigen Stoff vermischt, welcher die Ursache der rothen oder braunen Farbe ist, die das Naphtalin der Schwefelsäure bei der Verbindung ertheilt. Diese Säure ist auch in kleiner Menge in der Mutterlauge enthalten, aus der sich die naphtalinschwefelsauren Barytsalze abgesetzt haben. Ihr Barytsalz und Bleisalz ist schwerlöslich in kaltem Wasser, schmilzt in kochendem und löst sich darin in grösserer Menge auf. Ihr

Kalisalz gibt, mit Kalihydrat geschmolzen, schwefligsaures Kali.

Bei der Verbindung des Naphtalins mit Schwefelsäure werden also sehr viele Substanzen gebildet, nämlich 4 Säuren, die Schwefelsäure enthalten, ein harzartiger, brauner oder röthlicher, mit Basen verbindbarer Stoff, und 2 Verbindungen der Bestandtheile des Naphtalins mit 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff (um nicht geradezu zu sagen mit schwefliger Säure).

Ueber die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure hat Regnault*) ähnliche Versuche angestellt, wie ich. Er glaubt, dass von 2 Atomen Naphtalin, $C^{20}H^{16}$, zwei Atome Wasserstoff weggehen und sich mit 1 Atom Sauerstoff aus 2 Atomen Schwefelsäure verbänden, so dass daraus $C^{20}H^{14}\dddot{S}$ entstände. Ich habe nach dieser Ansicht mit aller Sorgfalt den Wasserstoffgehalt in der naphtalinschwefelsauren Baryterde zu bestimmen gesucht und ihn nicht 14, sondern 16 Atomen entsprechend gefunden, und, berechnet man Regnault's Analysen, so findet man, dass sie nicht 14, sondern 15 Atomen Wasserstoff entsprechen.

Er hat einige von den Salzen dieser Säure genauer untersucht. In Betreff der Löslichkeit des *Barytsalzes* fand er, dass bei $+15^0$ 100 Theile Wasser 1,13 und bei dem Siedpunkte 4,76 Theile auflösen. Aber dabei hat er so wohl naphtalinunterschwefelsaure wie naphtinunterschwefelsaure Baryterde mit einander vermischt gehabt.

Von dem *Bleisalz* hat er 2 basische Verbindungen untersucht. Eine in kochendem Wasser

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 87.

Digitized by Google

lösliche, welche während des Erkaltens in weissen Flocken niederfällt und 2 Atome oder $52\frac{1}{2}$ Procent Bleioxyd enthält, und eine in Wasser ganz unlösliche, welche 4 Atome oder 69 Procent Bleioxyd enthält. Aber dieses Salz gab unter dem Microscop Partikelchen von eingemischtem Bleioxyd zu erkennen. Möglich wäre es, dass es nur 3 Atome Bleioxyd enthalte.

Das *Kupferoxydsalz* schiesst in Schuppen an, die sich kaum ins Grüne ziehen, es enthält Krystallwasser und verwittert.

Das *Silberoxydsalz* schiesst in glimmerähnlichen Schuppen an, löst sich in 10 Theilen Wasser bei + 20° auf, und wird beim Kochen nicht zersetzt, wie Faraday angegeben hat.

Die Naphtalinunterschwefelsäure selbst enthält in Krystallform 3 Atome Wasser, sie kann in der Wärme noch mehr verlieren; aber Regnault hat sie nicht wasserfrei erhalten können, wie Faraday angegeben hat, sondern sie fängt an zersetzt zu werden. Dies ist auch mit meiner Erfahrung übereinstimmend.

Verbindungen aus der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin. Dekahexylsuperchlorid.

Unter den im Jahresberichte 1837, S. 348, angeführten Producten der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin befindet sich eins mit einem unwahrscheinlich grossen Gehalt an Chlor, welches Laurent, der diese Körper entdeckt hat, Perchloronaphtalèse (Dekahexylsuperchlorid, Jahresb. 1838, S. 344) genannt hatte. Er hat die Untersuchung desselben wieder aufgenommen und ihm noch ein anderes hinzugefügt*). Bei Wiederholung der Analyse bekam er folgendes Resultat:

*) Ann. de Ch et de Phys. LXVI, 196.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,66	10	35,80
Wasserstoff	1,88	6	1,76
Chlor . .	62,66	6	62,44.

Es besteht also aus $C^{10}H^{6} + 3\mathrm{Cl}$, und enthält 2 Aequivalente weniger, als nach der früheren Angabe, aber es behält doch den Namen Dekahexylsuperchlorid, da eine Verbindung von diesem Radical mit 2 Aequivalenten Chlor, zwischen den beiden bekannten, den Namen Dekahexylchlorid bekommen wird.

Dekapentylchlorid.

In der Reihe der Radicale von 10 Atomen Kohlenstoff mit abnehmender Atomenanzahl von Wasserstoff, $C^{10}H^{8}$, $C^{10}H^{7}$, $C^{10}H^{6}$, $C^{10}H^{4}$, fehlte $C^{10}H^{5}$. Laurent, der es auch nach dem von ihm aufgestellten Verbindungssystem vermisste, ist es geglückt, eine Verbindung hervorzubringen, worin er ein solches Radical annehmen zu können glaubt. Wenn man Naphtalinchlorür, $C^{10}H^{8} + \mathrm{Cl}$, behandelt mit Chlor in der Wärme oder dem unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt, so bilden sich mehrere Chlorüre der verschiedenen Radicale, und man erhält ein Gemisch gleich einem dicken Oele. Man löst das Gemisch in so wenig Aether wie möglich, und kühlt die Lösung einige Stunden lang in Eis ab, während dessen ein Theil derselben auskrystallisirt. Das in Aether gelöste bildet nach der Abscheidung des Aethers einen öläbnlichen Körper, der mehrere Male nach einander mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gekocht wird, wodurch er endlich fest und krystallisirt wird, aber leichtschmelzbar ist. Dasselbe Product wird auch erhalten, wenn man den öläbnlichen Körper destillirt, wo-

bei sich Salzsäure abscheidet. Er löst sich in einem warmen Gemisch von 3 bis 4 Theilen Aether mit 1 Theil Alkohol, und krystallisirt daraus. Man bekommt ihn in zolllangen gestreiften Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man noch mehr, was sich aber gewöhnlich ins Gelbe zieht; durch Wiederauflösung in einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Alkohol und Umkrystallisirung wird es jedoch davon befreit. Dieser neue Körper ist dann farblos, ohne Geruch, weich wie Wachs, so dass die Krystalle zu einer Masse zusammengedrückt werden können, schmilzt bei + 75° und erstarrt wieder krystallinisch in rectangulären Blättern mit Diagonalkreuz, und zwischen diesem parallel mit den Seiten gestreift. Er kann unverändert überdestillirt werden, ist unlöslich in Wasser, fast auch in Alkohol, selbst kochendheissem, aber leichtlöslich in Aether. Er wird weder von Kali noch Salzsäure angegriffen. Schwefelsäure löst ihn in der Wärme auf, ändert ihn aber in einen anderen, in Wasser unlöslichen Körper um. Kalium nimmt daraus das Chlor unter Feuererscheinung auf. Auch Chlor verändert seine Zusammensetzung, wenn sie sich in einer erhöhten Temperatur berühren. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,32	20	52,30
Wasserstoff	2,25	10	2,14
Chlor . .	45,43	6	45,56.

Er besteht also aus $2C^{10}H^{5} + 3Cl$. Dekapentyl-Sesquichlorür.

Digitized by Google

Destillations-Producte von Alaunschiefer. Ampelin und Ampelinsäure.

Laurent*) hat die Brandöle untersucht, die aus Alaunschiefer erhalten werden, und welche er durch eine fractionirte Rectification, nach den ungleichen Kochpunkten von +80° bis +380°, reinigte, und dabei hat es sich gezeigt, dass deren Zusammensetzung im Allgemeinen mit dem übereinstimmen, was Hess für die Brandöle von der Destillation fetter Oele (Jahresbericht 1838, S. 341) gefunden hat, dass sie nemlich alle polymerische Modificationen von CH^2 sind. Eins von diesen Oelen, dessen Siedepunkt zwischen +115° und +125° lag, destillirte er mehrere Male nach einander mit Salpetersäure. Dabei blieb ein gelbliches Oel mit der Salpetersäure zurück, welches schwerer war als Wasser, während ein anderes mit der Säure überging. Dieses war farblos, von 0,753 specif. Gewicht bei +12° und bestand aus 86,2 Kohlenstoff und 13,6 Wasserstoff. Da das specif. Gewicht von seinem Gas nicht bestimmt worden ist, so kann über das Atomverhältniss nichts vermuthet werden; es ist zu wenig Wasserstoff z. B. für $10CH^2$, und zu viel für $10C+18H$.

Ampelinsäure und Ampelin.

Wenn das Brandöl, welches während der Destillation erhalten wird, bis sich der Kochpunkt auf +160° erhöht hat, besonders aufgefangen und mit Salpetersäure gekocht wird, so bringt diese eine stickstoffhaltige Säure hervor, die sich in der Salpetersäure auflöst und daraus durch Wasser in weissen Flocken niederfällt. Diese Säure hat er *Acide ampelique* genannt. Sie ist farblos, schmilzt bei +260°, sublimirt darüber, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 321.

Aether, und röthet Lackmuspapier schwach. Concentrirte Säuren bilden damit Auflösungen, die durch Wasser gefällt werden. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze. Sie ist nicht analysirt worden.

Wenn das Oel, welches übergeht, nachdem der Siedepunkt auf +200° gestiegen ist, und bis er +280° erreicht, ungefähr auf dieselbe Weise behandelt wird, wie für die Ausziehung des Kreosots vorgeschrieben ist, so bekommt man ein eigenthümliches, in Alkali lösliches Oel, welches dem Kreosot gleicht, und möglicherweise auch dies sein kann. Laurent nennt es *Ampelin.*

Destillations-Producte von Pflanzensäuren und deren Salzen. Aceton.

Das Aceton, das Product der Zersetzung der Essigsäure in einem gelinde glühenden Rohr, der essigsauren Salze und der Destillation des Zuckers mit Kalkerde, besteht aus C^3H^6O oder aus $C^6H^{12}O^2$. In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte habe ich der Versuche erwähnt, die man gemacht hat, diese Bestandtheile in einem, der Zusammensetzung der Aetherarten analogen Verhältniss zusammen zu paaren, die aber keine befriedigende Ansicht ergeben wollten. Nachdem Fremy (Jahresb. 1837, S. 332) gezeigt hatte, dass bei der Destillation des Zuckers mit Kalkerde, nicht nur Aceton, sondern auch noch eine andere Flüssigkeit, Fremy's Metaceton, entsteht, die aus $C^6H^{10}O$ zusammengesetzt ist, d. h. die Aceton ist, welches 1 Atom Wasser verloren hat, wurde es sehr wahrscheinlich, dass das Aceton zu derselben Klasse gehöre, wie Alkohol, und dass das Metaceton eine daraus entstandene Aetherart sei, womit auch deren Eigenschaften übereinstimmen. Diese Aetherart verhält sich dann zum Aethyloxyd

so, dass sie bei einem gleichen Gehalt von Sauerstoff und Wasserstoff $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Kohlenstoff enthält und ihr Radical C^3H^5 ist. Von dieser Ansicht ausgehend, bat ich Ullgren, darüber eine Untersuchung in meinem Laboratorium vorzunehmen, um durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, die Resultate zu bestätigen, welche aus den Versuchen von Fremy über die Destillation des Zuckers mit Kalkerde sich herauszustellen schienen. Ullgren's Versuche waren so weit gediehen, dass er ein Doppelsalz von Schwefelsäure mit Kalkerde und der neuen Aetherart hervorgebracht hatte, als die Nachricht ankam *), dass in derselben Beziehung von Kane Versuche angestellt worden seien, und dieser die Resultate davon der französischen Academie der Wissenschaften mitgetheilt habe. Ich rieth nun, die angefangenen Versuche einzustellen, da sich der Gegenstand in Händen eines ausgezeichnet geschickten Chemikers befand, und kein Grund vorhanden ist, mit kostbaren Versuchen und Zeitverlust darzulegen, was man auf anderen Wege ohne Mühe erreichen kann. Die von Kane mitgetheilten Resultate sind folgende:

Das Aceton ist eine Alkoholart, die Kane *Alkohol mésitique* nennt. Wird dieser Alkohol, welchen er in dem Sinn der von Dumas nun aufgegebenen Theorie als aus $C^6H^8 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt betrachtet, mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure destillirt, so nimmt diese alles Wasser auf und man bekommt eine flüchtige Flüssigkeit, die sehr leicht ist, bei

*) L'Institut, № 204, p. 110.

$+ 135^0$ kocht und aus C^6H^8 besteht. Er nennt sie *Mésitylène*.

Löst man Phosphorsuperchlorid in Aceton auf, so wird dieses in der Art zersetzt, dass sich Phosphorsäure, Salzsäure und eine Aetherart bilden, welche letztere mit Wasser ausgefällt werden kann. Diese Aetherart besteht aus $C^6H^{10}Cl^2$, und er nennt sie Hydrochlorate de Mésitylène. Wird sie mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt, so vertauscht das Kali seinen Sauerstoff gegen Chlor, und aus der Alkohollösung kann eine Aetherart abgeschieden werden, deren Zusammensetzung $C^6H^{10}O$ ist, und welche er Hydrate de Mésitylène nennt, die also, wenigstens in Betreff der Zusammensetzung, mit Fremy's Metaceton identisch ist. Ihre Charactere sind nicht angegeben worden, so dass sie also nicht mit denen des Metacetons verglichen werden können. — Diesen Aether nennt er Ether mésitique und er betrachtet ihn als $C^6H^8 + \dot{H}$.

Auch hat er aus Phosphorsuperjodid und Aceton eine Jodverbindung des Acetons hervorgebracht.

Schwefelsäure bildet mit der neuen Aetherart zwei verschiedene saure Verbindungen, die mit Basen verbunden werden können. Die eine ist ein zweifach schwefelsaures Salz von $C^6H^{10}O\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, in welchem das Wasser gegen andere Basen zur Bildung von Doppelsalzen vertauscht werden kann, gleichwie bei den schwefelsauren Doppelsalzen des Aethyloxyds. Die andere dagegen besteht aus 1 Atom Schwefelsäure und 1 Atom Aether, sie verbindet sich mit Basen zu eigenthümlichen Salzen, in welchen der Aether nicht

mehr Basis ist, sondern die Säure in den Zustand versetzt hat, worin sie, ohne Abscheidung des organischen Körpers, eben so viel Basis sättigt, wie ohne die Verbindung mit demselben. Das Kalksalz dieser Säure besteht aus $\dot{Ca}\ddot{S} + C^6H^{10}O$ und enthält 1 Atom Krystallwasser.

Wenn Phosphorsuperchlorid, PCl^5, das Aceton zersetzt, so entsteht, ausser dem eben erwähnten Chlorür, in der Lösung eine Säure, die der Aetherphosphorsäure entspricht, und welche durch Sättigung mit Natron und Krystallisation abgeschieden werden kann. Diese Krystalle bestehen aus $\dot{Na}^2\ddot{\ddot{P}} + 2 (C^6H^{10}O + \ddot{\ddot{P}})$ mit Krystallwasser, dessen Atomenzahl, durch einen Druckfehler in der Angabe entstellt, aus der Formel nicht ersehen werden kann. Wird das Aceton mit Phosphorsuperjodür behandelt, so bildet sich ebenfalls eine krystallisirbare Säure, die die unterphosphorige Säure mit dem Aether in einem solchen Verhältniss verbunden enthält, dass die Säure ohne Abscheidung des Aethers von Basen gesättigt wird. Das Kalksalz besteht aus $\dot{Ca}\dot{P}C^6H^{10}O + \dot{H}$.

Kane gibt an, dass er bei seinen Versuchen einen *Aldehyde mésitique* und ein *Chloral mésitique* erhalten habe; da aber diese noch nicht analysirt waren, als die Note publicirt wurde, so sind unmöglich die Gründe einzusehen, auf welche er diese Namen gefusst hat. — Ein Jahr ist verflossen, seitdem diese wichtigen Resultate mitgetheilt wurden, ohne dass etwas näheres über die Arbeit bekannt gemacht worden ist.

Bevor ich diesen Gegenstand verlasse, will ich einige Betrachtungen darüber mittheilen. Die

Anzahl der organischen Zusammensetzungen, die dem Alkohol gleichen, vermehrt sich; es wird nothwendig, über die Nomenclatur-Principe übereinzukommen, um nicht von verschiedenen Entdeckern mit barbarischen und abweichenden Namen belästigt zu werden. Solche, wie Bihydrate de mésitylène fallen mit der Theorie von selbst zusammen. Dass das Aceton der Klasse der Alkoholarten angehört, zeigt ganz deutlich, dass diese nicht als Hydrate von einem organischen Oxyd betrachtet werden können, es würde dann z. B. bei der Destillation von Zucker mit ungelöschter Kalkerde nicht gebildet werden können. — Liebig *), welcher dieselbe Ueberzeugung theilt, der aber die Ansicht, dass der Alkohol Aethyloxydhydrat sei, lange vertheidigt hat, scheint daher in Kane's Resultat nichts anderes zu erblicken, als „eine Kette von Verbindungen, deren Bildung sich aus ihrer Zusammensetzung erklären und sich von dem Aceton ableiten lässt, und vorläufig nichts weiter."

Ich selbst, durch Fremy's Versuche zu Ansichten geleitet, die mit denen von Kane übereinkommen, glaube etwas mehr darin zu sehen. Wenn Alkohol der generische Trivialname ist, so können Weinalkohol, Holzalkohol, und Essigalkohol die specifischen werden; jeder deutet die Herkunft an und dadurch wird der Grund gelegt für die Benennung von zukünftig noch zu entdeckenden Alkoholarten mit Trivialnamen. Der Character von Alkohol besteht dann darin, dass davon 1 Doppelatom, durch Verlust von 1 Atom

*) Annalen der Pharmacie, XXII, 279.

Wasser, verwandelt wird in ein organisches Oxyd mit einem anderen Radical und von basischen Eigenschaften, in einen Körper, der den Aetherarten angehört.

Wir haben eine andere Klasse von Körpern, die viele Analogie mit dem Alkoholgenus hat. Dies sind die Aldehyde. Zwar kennen wir in diesem Augenblick nur einen einzigen richtig, nemlich den von Liebig entdeckten, aber ich habe bei der Entwickelung der Laurent'schen Versuche über die Producte der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd noch einen bezeichnet, und kann mit vieler Wahrscheinlichkeit noch einen angeben, nemlich den flüchtigen, scharf riechenden Körper, welcher die von fetten Oelen erhaltenen Brandöle begleitet, und welchen kaustisches Ammoniak daraus auszieht, indem er sich mit dem Ammoniak verbindet, während der Geruch verschwindet. Diese sind so zusammengesetzt, dass, wenn 1 Doppelatom davon 1 Atom Wasser verliert, ein organisches Oxyd entsteht, welches sich mit Basen verbindet und also die Rolle einer Säure spielt. Von (Liebig's) Essigaldehyd entsteht unteracetylige Säure, von (Laurent's problematischem) Ameisenaldehyd entsteht unterameisige Säure, und das, was von dem aus den Brandölen ausgezogenen entsteht, habe ich zwar zu erforschen gesucht, habe aber gefunden, dass die neutrale Ammoniakverbindung aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, und nach der freiwilligen Verdunstung ein farbloses, syrupartiges Ammoniaksalz liefert, aus dem die Aldehydart nicht wieder hergestellt wird, und dessen Säure ich noch nicht weiter studirt habe, in der Hoffnung, sie von Hess, dem ich meine

fragmentarische Erfahrung mitgetheilt habe, genauer erforscht zu sehen. Ich habe das Essigaldehyd allerdings, auf dem Grund der Zusammensetzungsproportionen, im letzten Jahresberichte, S. 233, als ein Hydrat von unteracetyliger Säure dargestellt, aber es ist klar, dass es in seinen Eigenschaften noch mehr von einer wasserhaltigen Säure abweicht, als z. B. der Alkohol von Aether. Seine Eigenschaften legen dar, dass es ein selbstständiges Oxyd ist, welches durch Subtraction von 2H+O in ein elektronegatives organisches Oxyd verwandelt und aus diesem, unter dem Einflusse von Säuren, mit Wasser wieder gebildet wird, gleichwie der Alkohol unter dem Einfluss von Alkalien wieder aus Aether und Wasser entsteht.

Es ist also klar, dass die Genera Alkohol und Aldehyd analoge organische Oxyde sind, die durch Subtraction von 1 Atom Wasser in organische Oxyde von veränderten Radicalen verwandelt werden, wovon die des ersteren elektropositiv und die des letzteren elektronegativ sind.

Von diesen Radicalen, denen wir bestimmte Namen geben, werden dann nach den gewöhnlichen Nomenclatur-Principen die Namen für die Oxyde hergeleitet, z. B. Aethyl, Methyl, Aethyloxyd, Methyloxyd. Welchen Namen soll dann das Radical der neuen Aetherart bekommen? Kane schlug dafür Mesityl vor. Aber dieser Name ist etwas länger, als nöthig, und da Mesit der Trivialname des essigsauren Methyloxyds ist, von welchem dies nicht als das Radical betrachtet werden kann, wenn man auch sagen wollte, dass Aceton mit 2 Atomen Sauerstoff Mesit sei,

Digitized by Google

so muss dies Wort als irreführend vermieden werden. Es muss also ein anderer Name gewählt werden. Bis ein besserer Name gefunden wird, will ich vorschlagen *Oenylum*, *Oenyl*, von *οἶνος*, Wein, ungefähr aus demselben Grunde, wie das Radical des Holzäthers von *μέϑυ* Wein, hergeleitet wird, da doch beide im Grunde sich aus Alkoholarten, die durch trockne Destillation hervorgebracht werden, bilden. Oenyl ist also $= C^6H^{10}$, und Oenyloxyd $= C^6H^{10}O$. Wir haben dann Oenylchlorür $= C^6H^{10}Cl$, schwefelsaures Oenyloxyd-Kali, Oenyloxydschwefelsaures Kali, u.s.w. Diese Zusammenstellungen zeigen ohne Zweifel, wie wichtig es ist, dass man bei der Benennung der Radicale nicht unnöthigerweise vielsilbige Worte gebrauche.

Kane's Versuche scheinen auszuweisen, dass der Essigalkohol durch die katalysirende Einwirkung der Schwefelsäure beim Kochen zersetzt werde, eben so weit, wie der Weinalkohol erst bei $+180^0$, durch Subtraction von 4 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff, worauf eine ölähnliche flüchtige Flüssigkeit übrig bleibt, die aus C^6H^8 besteht und welche Kane *Mesitylène* genannt hat.

Aceton mit Kalium.

Löwig *) hat den Einfluss von Kalium auf das Aceton untersucht. Die Einwirkung ist heftig, aber es entwickelt sich dabei kein permanentes Gas. Man bekommt eine syrupartige Verbindung mit Kali. Aus dieser scheidet Wasser eine ölartige Flüssigkeit ab, die nach der Rectification mit Kalk nach Pfeffermünzöl riecht, und auf Wasser schwimmt. Sie kann in 2, eine

*) Poggend. Ann. XLII, 114.

Digitized by Google

eine flüchtigere und eine weniger flüchtige, geschieden werden. Die letztere ist höchst schwerflüssig und nach der Formel CH^2 zusammen gesetzt. Die flüchtigere soll Sauerstoff enthalten. Es ist klar, dass sie besser und ausführlicher untersucht werden müssen.

Aceton. Laurent *) hat gefunden, dass, wenn Aceton durch trockne Destillation von essigsaurer Kalkerde bereitet wird, man ausser dem Aceton eine weniger flüchtige Flüssigkeit erhält, die bei der Rectification des Acetons in der Retorte zurückbleibt, wofern sie unterbrochen wird, wenn der Siedepunct den des Acetons zu übersteigen anfängt. Mischt man zu diesem Rückstand in der Retorte ¼ bis ⅓ seines Volums Salpetersäure und hält das Gemisch sehr gelinde erwärmt, so entsteht eine Art Gährung, aber ohne dass sich rothe Dämpfe zeigen, die man unterhält, bis sie beendigt ist. Dann wird die Hälfte abdestillirt. Das, was nicht übergeht, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag, der ihm, in Betreff der Eigenschaften, dem Cyansilber zu gleichen schien. Das Destillat besteht aus 2 Flüssigkeiten. Die eine wasserhaltige ist dem in der Retorte zurückgebliebenen ähnlich. Die andere ist ölartig, klar und farblos, von aromatischem Geruch, und kocht zwischen $+80^0$ und $+100^0$. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,43	4	67,0
Wasserstoff	10,84	8	10,9
Sauerstoff	22,73	1	22,1.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 318.

Sie ist also $C^4H^8 + O$.

Bei der Behandlung mit Chlor liefert sie Salzsäuregas und einen ölähnlichen Körper, der zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	35,2	4	8	34,51
Wasserstoff	4,5	6	12	4,22
Sauerstoff	60,3	1	2	11,30
Chlor . .		2	4	49,87.

Der Chlorgehalt ist also nicht durch Versuche bestimmt worden, wenn aber die Berechnung der Analyse richtig ist, so folgt daraus, dass die Verbindung besteht aus:

1 At. acetyliger Säure $= 4C + 6H + 2O$

1 At. Acetylsuperchlorür $= 4C + 6H + 4Cl$

$= 8C + 12H + 2O + 4Cl.$

Laurent gibt die Formel $C^4H^6O + Cl^2$, gleichwie der vorhergehenden die Formel $C^4H^6O + H^2$, in welchen Formeln die letzten Glieder sich einander substituiren.

Eine höchst wichtige Entdeckung ist von Bunsen *) gemacht worden, bei der Untersuchung der lange bekannten, rauchenden, selbstentzündlichen Flüssigkeit, die erhalten wird, wenn man wasserfreies essigsaures Kali mit arseniger Säure destillirt. Bunsen hat daraus verschiedene, nach Art der organischen Natur zusammengesetzte Verbindungen hervorgebracht, in welche aber Arsenik als elementarer Bestandtheil eingeht. Die Substanz, welche die selbstentzündliche Flüssigkeit ausmacht, hat er *Alkarsin* genannt. Seine Bereitung beschreibt er auf folgende Weise: Alkarsin.

*) Poggend. Ann. XLI, 219, und XLII, 145.

Man vermischt in einer Retorte gleiche Theile wasserfreies essigsaures Kali und arsenige Säure, kittet eine tubulirte Vorlage an, in deren Tubulus ein Glasrohr eingesetzt ist, welches die sich entwickelnden gasförmigen Stoffe entweder in ein in einen Schornstein führendes Zugrohr oder in die freie Luft leitet, weil sie sehr beschwerlich und schädlich zum Einathmen sind. Die Retorte wird in ein Sandbad gelegt, und die Destillation mit allmälig verstärkter Hitze vorgenommen, bis am Ende die Masse glüht, wobei der Boden der Retorte von dem Kali oft aufgelöst wird. Die Vorlage wird gut abgekühlt. Dann lässt man den Apparat stehen, bis er vollkommen erkaltet ist, weil sich das in dem Retortenhalse gebliebene beim Zutritt der Luft entzünden würde. In der Vorlage findet man 3 Schichten. Die unterste ist reducirtes, pulverförmiges Arsenik, durchtränkt von der nächstfolgenden Schicht, welche am meisten beträgt, braun und ölartig ist. Diese enthält das Alkarsin und eine andere arsenikhaltige Substanz aufgelöst. Oben auf schwimmt eine leichtere Flüssigkeit, vermischt mit Essiggeist (Aceton), Essigsäure und wenig Wasser, und in dieser Flüssigkeit ist Alkarsin und ein wenig arsenige Säure aufgelöst. Die sich entwickelnden Gase enthalten kein Arsenik, aber dennoch Stoffe, die für das Athmen höchst reitzend und schädlich sind, abgedunstet in einem Gemisch von Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas. Von 100 Theilen essigsaurem Kali und 100 Th. arseniger Säure kann man etwas mehr als 30 Theile der mittleren Flüssigkeit erhalten, wenn man die Vorlage abkühlt.

Digitized by Google

Die mittlere Schicht ist durch die obere Schicht gegen die Einwirkung der eindringenden Luft geschützt. Man giesst sie aus der Vorlage in eine Flasche, auf deren Boden man eine Schicht Wasser gegossen hat, und, um bei dem Umgiessen den Zutritt der Luft zu verhindern, setzt man ein Glasrohr mit Kork in den Tubulus, und lässt die Flüssigkeit durch das Rohr unter das Wasser in der Flasche treten; so bald dies geschehen, wird die oben aufliegende Schicht mittelst einer kleinen Handsaugpumpe so genau wie möglich in eine Pipette gesogen, aber ohne dass die Flüssigkeit entblösst wird; dann füllt man die Flasche mit gekochtem und in einem verschlossenen Gefäss erkalteten Wasser, und schüttelt sie damit lange um. Darauf wird das Wasser wieder abgegossen, das letzte davon mit einer Pipette aufgesogen, so genau, dass nur eine ganz dünne Lage übrig bleibt, aufs Neue luftfreies Wasser aufgegossen und mit der Flüssigkeit geschüttelt, und dies so lange wiederholt, als es noch Essigsäure daraus auszieht.

Will man sie noch reiner haben, so kann man sie mit wasserfreiem, vorher durch Kochen von Luft befreitem und in einem bedeckten Gefäss erkaltetem Alkohol vermischen, und sie hierauf aus dieser Lösung mit luftfreiem Wasser wieder ausfällen, worauf man den Alkohol auf die angeführte Weise wegwäscht. Dann wird die Flasche mit luftfreiem Wasser gefüllt und wohl verschlossen. Um das Alkarsin völlig rein zu erhalten, bedarf es der Rectification in Wasserstoffgas über Kalihydrat oder kaustischer Baryterde. Dies geschieht am besten in kleinen, vor der

Digitized by Google

Lampe ausgeblasenen Apparaten mit kleinen Kugeln. Nachdem das Hydrat oder die Erde in die eine Kugel gelegt worden ist, werden sie an den Kugeln zu feinen Röhren ausgezogen. Dann füllt man sie zuerst mit Wasserstoffgas und saugt hierauf das Liquidum auf eine passende Weise in die Kugel, worin sich die Base befindet. Die beiden feineren Röhren des Apparats werden nun zugeschmolzen. Man destillirt in einem Wasserbade und kühlt die leere Kugel künstlich ab. Ist der Apparat in der Biegung zwischen beiden Kugeln dünner, so kann nach beendigter Destillation das Glas daselbst vor der Lampe ausgezogen und zugeschmolzen werden, um das Destillat darin zu weiterer Anwendung aufzubewahren. Man macht mehrere solcher Apparate und erhält dadurch mehrere solcher Kugeln im Vorrath, und braucht für Versuche jedes Mal nicht mehr anzuwenden als den Inhalt einer Kugel; denn die Flüssigkeit wird sogleich verändert selbst durch den geringsten Einfluss der Luft, was sich dadurch zu erkennen gibt, dass sie trübe wird. In der Kugel, aus welcher die Flüssigkeit destillirt worden ist, bleiben die Producte der Zersetzung, welche sie bei dem fortschreitenden Zutritt der Luft erlitten hat, und die weniger flüchtigen, arsenikhaltigen Körper, welche darin aufgelöst sind, zurück.

In reinem Zustande bildet es ein ätherartiges, farbloses wasserklares Liquidum, welches das Licht stark bricht. Sein specif. Gewicht ist ungefähr 1,462 bei $+15^0$, aber alle genauen Bestimmungen sind bei diesem Körper so schwierig, dass man nur auf Approximationen rechnen kann. Es riecht höchst unangenehm und erinnert an den

Digitized by Google

Geruch von Arsenikwasserstoffgas, reitzt heftig zu Thränen, und das reitzende Gefühl in der Nase ist lange anhaltend. Beim längeren Einathmen einer mit seinen Dämpfen imprägnirten Luft entstehen Uebelbefinden und Druck auf der Brust. — Körper, die davon berührt worden sind, behalten den Geruch lange und noch nach einem Monat wird er dann durch Feuchtigkeit wieder hervorgerufen. Sein Geschmack hat Aehnlichkeit mit dem Geruch. Auf der Haut bewirkt es ein heftiges Jucken. Innerlich ist es ein heftiges Gift. Es kocht bei $+ 150^0$ und destillirt in sauerstofffreier Luft unverändert über. Durch im Vacuum des Barometers angestellte Versuche wurde das Gewicht des Gases, durch Vergleichung des Gasvolumens bei $+ 195^0$ mit dem Gewicht, $= 6{,}516$ gefunden. — Bei noch höherer Temperatur wird das Gas unter Abscheidung von Arsenik zersetzt. Unter $— 23^0$ schiesst es in kleinen, seideglänzenden Krystallschuppen an. Es ist unlöslich in Wasser, welches jedoch seinen Geruch und Geschmack annimmt, löslich in Alkohol und Aether. Wird es von der Luft berührt, so stösst es einen dicken, weissen Rauch aus, es erhitzt sich schnell, fängt Feuer und brennt mit einer wenig leuchtenden Flamme, wobei sich arsenige Säure, Kohlensäure und Wasser bilden. Ein Tropfen, den man einige Ellen hoch herabfallen lässt, entzündet sich, bevor er die Erde erreicht. Verhindert man durch starke Abkühlung oder durch Langsamkeit des Luftwechsels seine Entzündung, so absorbirt es dennoch Sauerstoffgas, wobei arsenige Säure und eine andere Arsenikverbindung entstehen, welche letztere fest ist, sich leicht in Wasser löst und

schön krystallisirt erhalten werden kann. Diese Producte entstehen auch, wenn es unter Wasser, auf dessen Oberfläche die Luft gewechselt werden kann, verwahrt wird. — Es löst Schwefel mit brauner Farbe auf, vermischt sich damit in der Wärme nach allen Verhältnissen, zu einem rothen Liquidum, aus dem der Schwefel während der Abkühlung in Strahlen anschiesst. Phosphor bildet damit in der Wärme ein opalisirendes Liquidum, aus dem der Phosphor sich während dem Erkalten unverändert wieder absetzt. In Chlorgas fängt es sogleich Feuer und brennt mit rusiger, rothgelber Flamme, wobei sich Kohle absetzt und Salzsäure und Chlorarsenik bilden. Brom erhitzt sich damit bis zur Entzündung wobei sich eine braune, flockige Substanz abscheidet. Jod löst sich darin zu einem braunen Liquidum auf, aus dem sich weisse Krystalle absetzen, die sich bei Zusatz von mehr Jod wieder auflösen. Kalium bleibt in der Kälte lange unverändert darin; allmälig zeigen sich einige Gasblasen und die Masse verdickt sich zu einem dicken Magma. Mit Kalium erhitzt, explodirt es. Von Kalilauge wird es mit brauner Farbe aufgelöst. Mit rother, rauchender Salpetersäure explodirt es mit einer glänzenden Feuerflamme. Von verdünnter Salpetersäure wird es in der Kälte ohne Gasentwickelung aufgelöst. Mit einer Lösung von Quecksilberchlorid digerirt, wird es allmälig zersetzt, es verschwindet unter Bildung einer dicken weissen Masse. Wird dieselbe mit Wasser gekocht, so bleibt Quecksilberchlorür ungelöst zurück und das Wasser setzt beim Erkalten einen krystallisirten, in kaltem Wasser schwerlöslichen Körper ab, der

sich in der Luft nicht verändert. Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul werden dadurch zu Quecksilber reducirt. Alle diese Einwirkungen von Reagentien bringen neue Körper hervor, wovon allerdings mehrere identisch sind, die aber immer interessante Gegenstände für Untersuchungen werden.

Bei der Analyse dieses Körpers war es nicht möglich, das Arsenik vollständig zu oxydiren; stets bleibt, nach Bunsen's Angabe, eine Portion davon in einer solchen Verbindung zurück, dass sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden kann, sondern mit organischen Stoffen verbunden bleibt, so dass sie sich erst nach deren Verbrennung zeigt. Bei Versuchen, dasselbe mit Gemischen von chlorsaurem Kali, Glaspulver und kohlensaurem Natron zu verbrennen, blieb die Oxydation unvollständig oder sie geschah mit gefahrvollen Explosionen. Der höchste Arsenikgehalt, welcher durch Anwendung von Salpetersäure abgeschieden werden konnte, war 64,2 Procent. Dass kein Sauerstoff darin enthalten sei, folgert er daraus, dass Kalium in der Kälte darauf nicht einwirkt. Die Explosion, welche durch das Erhitzen mit Kalium entsteht, schreibt er der Bildung von Arsenikkalium zu. Dieser Schluss ist jedoch nicht zuverlässig, denn wir haben gesehen, dass Kalium in der Kälte nicht auf schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol einwirkt, aber in der Wärme damit explodirt. Der Versuch mit Kalium beweist also nichts. Den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte er durch Verbrennung mit Kupferoxyd, und nahm den Verlust als Arsenikgehalt. Von 4 Versuchen will

Digitized by Google

ich hier die am meisten abweichenden Resultate anführen:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	21,21	22,51	2	23,15
Wasserstoff	5,21	5,75	6	5,67
Arsenik	73,58	71,74	1	71,18.

Darnach hält es Bunsen für wahrscheinlich, dass dieser Körper aus C^2H^6As bestehe; es wäre also ein Alkohol in welchem das Sauerstoff-Atom gegen 1 Atom Arsenik vertauscht wäre. Aber dieses Atom ist doch nur ein halbes Aequivalent und wirft eine Unwahrscheinlichkeit auf eine solche Substitution. Wenn dagegen in dem, was Bunsen als Verlust von Arsenik betrachtet, 1 Atom Sauerstoff enthalten ist, so bekommt man ein Resultat, welches mit seinen sorgfältigen Versuchen weit besser übereinstimmt. Denn die Verbindung besteht dann aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	4	21,521
Wasserstoff	12	5,270
Sauerstoff	1	7,039
Arsenik	2	66,170.

Der Versuch hat dann keinen Verlust von 7 Procent Arsenik gegeben, sondern nur von 2 Pc. Nach Bunsen's relativem Atomverhältniss kann die Verbindung zusammengesetzt sein aus:

1 Atom Acetyl . . . . . $= 2C + 3H$
1 Atom Arsenikwasserstoff $= 3H + As.$
1 Atom Alkarsin . . . . $= 2C + 6H + As.$

Nach dem von mir vorgeschlagenen kann sie bestehen aus:

Digitized by Google

1 At. unteracetyliger Säure	=	4C +	6H	+ O		
1 Doppelat. Arsenikwasserstoff	=		6H		+ 2As.	
1 Doppelatom Alkarsin	=	4C +	12H	+ O	+ 2As.	

Was dasselbe wäre wie Aldehyd, in welchem 1 Atom Wasser gegen 1 Aequivalent Arsenikwasserstoff vertauscht ist.

Keine von diesen Ansichten stimmt mit dem specif. Gewicht des Gases überein, bei dessen Bestimmung sich gewiss ein Fehler eingeschlichen hat. Bunsen sagt zwar, dass die Rechnung nach der Formel 6,603 gäbe, aber er hat nicht ausgeführt, wie die Rechnung gemacht worden ist. Das specif. Gewicht des Arseniks kann am besten aus dem specif. Gewicht des Arsenikwasserstoffs abgeleitet werden, wofür Dumas 2,695 gefunden hat. Das specif. Gewicht des Gases, sowohl vom Acetyl als auch von der unteracetyligen Säure konnte aus ihren flüchtigen Verbindungen hergeleitet werden (Jahresb. 1838, S. 232). Werden dann 1 Volum Acetylgas und 1 Volum Arsenikwasserstoffgas addirt, und verdichten sich diese von 2 zu 1 Volum, so bekommt man ein specif. Gewicht von 4,587. Nimmt man, als weniger wahrscheinlich, an, dass 3 Volumen von jedem sich von 6 zu 2 Volumen verdichtet haben, so wird das specif. Gewicht = 6,88. Addirt man ferner 1 Volum unteracetylige Säure zu 1 Volum Arsenikwasserstoff, die sich von 2 zu 1 Volum verdichten, so wird das specif. Gewicht des Gases = 5,1383.

Nach Bunsen's Ansicht entsteht das Alkarsin durch wechselseitige Einwirkung von 2 Atomen arseniger Säure und 6 Atomen Essigsäure; es ent-

stehen daraus 2 Atome Alkarsin, 1 Atom Aldehyd, 8 Atome Kohlensäure, wovon 6 die Essigsäure ersetzen, 4 Atome Kohlenoxyd und 2 Atome Wasser. Die Bildung des Acetons ist ein ganz unabhängiges Product der trocknen Destillation des essigsauren Salzes. Nach der von mir vorgeschlagenen Ansicht entstehen aus 2 Atomen Essigsäure und 1 Atom arseniger Säure genau 1 Atom Alkarsin und 4 Atome Kohlensäure. Wenn in der Temperatur, bei welcher diese Verbindung entsteht, das Alkarsin in Gasform auf die arsenige Säure einwirkt, so wird hieraus metallisches Arsenik reducirt, und der Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff zu Wasser, welches das Arsenikwasserstoff in dem Alkarsin substituirt, und eine Portion davon in Aldehyd verwandelt, und hieraus entstehen die secundären Producte Aldehyd und metallisches Arsenik. — Man findet, dass diese Ansicht die Zersetzung einfacher erklärt, als die erstere.

Die Frage, ob dieser Körper Sauerstoff enthalte, oder nicht, ist von grosser theoretischer Wichtigkeit, weil es noch eine andere Ansicht gibt, die ebenfalls ihre Wahrscheinlichkeiten haben kann. Arsenik und Phosphor ahmen in gewissen ihrer Verhältnisse den Stickstoff nach, wiewohl sie in anderen wieder davon abweichen. Der Stickstoff hat die Eigenschaft, mit Kohlenstoff und Wasserstoff Körper zu bilden, welche die unorganischen einfachen Radicale nachahmen, und als solche sich mit Sauerstoff zu Oxyden und Säuren verbinden. Es ist denkbar, dass das Arsenik und vielleicht auch der Phosphor dieselbe Eigenschaft nachahmen können. Wenn das Alkar-

Digitized by Google

sin Sauerstoff enthält, so kann es das Oxyd von einem solchen Radical repräsentiren *).

Der Körper, welcher entsteht, wenn sich das Alkarsin langsam auf Kosten der Luft oxydirt, ist von Bunsen *Alkargen* genannt worden.

Lässt man das Alkarsin mit Wasser bedeckt in einem offenen Gefässe stehen, so absorbirt es Sauerstoff aus der Luft durch das Wasser, und löst sich theilweise in seinem veränderten Zustande in der Flüssigkeit auf. Anfangs ist es gut das Gefäss auf eine solche Weise zu bedecken, dass der Luftwechsel über der Flüssigkeit nur langsam stattfindet, später lässt man ihn frei vor sich gehen. Man wartet aber bis sich das Ganze zu einer krystallinischen Masse verdickt hat; denn versucht man sie früher unter der Bedeckung

*) Als sich dies bereits im Druck befand, erfuhr ich durch eine freundschaftliche Mittheilung von Hrn. Bunsen, dass er mit dem Alkarsin eine neue Analyse angestellt und dabei folgendes Resultat erhalten habe:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	21,65	4	21,52
Wasserstoff	5,34	12	5,27
Arsenik	65,38	2	66,17
Sauerstoff	7,63	1	7,04

Hierdurch ist also die Frage über seinen Sauerstoffgehalt entschieden. Mehrere sehr wichtige Mittheilungen, das Verhalten des Alkarsins zu Wasserstoffsäuren betreffend, hoffe ich Gelegenheit zu haben, im nächsten Jahresberichte anzuführen. Soviel kann ich noch hinzufügen, dass die mitgetheilten Versuche darzulegen scheinen, dass $C^4H^{12}As^2$ ein den ternären organischen Radicalen analoger Körper ist, dessen Oxyd das Alkarsin ist, und dessen Sauerstoff gegen Salzbilder und Schwefel vertauscht werden kann.

mit Wasser wegzunehmen, so entzündet sich das noch nicht oxydirte Alkarsin.

Das Alkarsin verwandelt sich dabei in zwei Körper, die beide in Wasser löslich sind, nemlich in Alkargen und in einen anderen stinkenden, ätherartigen, welchen Bunsen *Hydrarsin* nennt. Das Alkargen bleibt grösstentheils ungelöst in Gestalt einer körnigen, unrein weissen Masse. Man giesst die Flüssigkeit, welche viel Alkargen und das Hydrarsin meistentheils aufgelöst enthält, ab. Der krystallinische Rückstand wird in kaltem Wasser aufgelöst, worin arsenige Säure ungelöst zurückbleibt, deren Bildung durch einen zu grossen Zufluss von Sauerstoff erfolgt und also verhindert werden kann, wenn er während der ganzen Operation sehr schwach stattfindet. Die Lösung ist bräunlich und wird von dem Ungelösten abfiltrirt, worauf man sie im Wasserbade verdunstet, bis sie beim Erkalten erstarrt. Wird das Alkargen dann in der kleinsten nothwendigen Menge kochenden wasserfreien Alkohols aufgelöst, so schiesst es beim Erkalten in Krystallen an. Sie werden auf ein Filtrum genommen, und mit kleinen Portionen kalten wasserfreien Alkohols von noch anhängendem Hydrarsin abgewaschen. Sie sind nun noch mit einer nur geringen Menge arseniger Säure verunreinigt, von der sie durch Vermischung mit Eisenoxydhydrat, Wiederauflösung in kaltem Alkohol und Verdunstung, bei der ein wenig Eisenoxyd niederfällt und abgeschieden wird, befreit werden, worauf dann das Alkargen aus der Auflösung rein anschiesst, wiewohl die Mutterlauge noch ein wenig eisenhaltig ist. Die Mutterlauge, welche von der bei der

Digitized by Google

ursprünglichen Oxydation entstandenen Masse abgegossen wurde, wird mit den Mutterlaugen von Spiritus und dem zum Waschen angewandten Alkohol vermischt und verdunstet, bis die Masse beim Erkalten erstarrt. Es ist nun sehr mit Hydrarsin verunreinigt und braun. Man nimmt es auf Löschpapier und presst es zwischen widerholt gewechseltem Löschpapier aus, worauf die Hydrarsinflüssigkeit mit kleinen Mengen eiskaltem Alkohol daraus ausgelaugt werden kann, so dass das Alkargen trocken und weiss zurückbleibt. Zur Reinigung bedient man sich der nun erwähnten Auflösung in Alkohol, oder man löst es in Wasser und verdunstet kochend, löst es wieder auf und verdunstet, so lange die Lösung noch den Geruch nach Hydrarsin hat.

Das Alkargen, so wie es aus Alkohol krystallisirt erhalten wird, hat folgende Eigenschaften: Es bildet geschobene, vierseitige, glänzende Prismen, die völlig durchsichtig und farblos sind, keinen Geruch und fast keinen Geschmack besitzen. Es verträgt + 200° ohne Wasser abzugeben, aber es schmilzt bei dieser Temperatur und wird bräunlich; darauf erstarrt es erst wieder bei + 90°, krystallinisch strahlig. Bei + 230° wird es zersetzt, gibt Alkarsindämpfe, arsenige Säure, reducirtes Arsenik, und andere Producte. In der Luft verändert es sich nicht, wenn sie nicht zu feucht ist, in welchem Falle es zerfliesst. Von Wasser und wasserhaltigem Alkohol wird es äusserst leicht aufgelöst, weniger leicht von wasserfreiem, aber es krystallisirt daraus besonders regelmässig und in grossen Krystallen. Wasserhaltiger Aether löst etwas davon auf und setzt

dies in Schuppen ab. Wasserfreier Aether löst es nicht, er fällt es aus Alkohol.

Das Alkargen zeigt eine schwach saure Reaction und verbindet sich mit Basen, aber die Verbindungen beruhen auf einer äusserst leicht zu überwindenden Verwandtschaft. Alkalien und alkalische Erden geben damit gummiähnliche, nicht krystallisirende Verbindungen. Die Kupferoxydverbindung ist in Wasser löslich und blau, sie trocknet im luftleeren Raum über Schwefelsäure zu einer blauen, extractähnlichen Masse ein. Seine Lösung in Wasser wird beim Kochen schwarz und ist durch Filtriren nicht klar zu erhalten. Das Alkargen löst Eisenoxyd beim Kochen auf, die Lösung ist braun, wird aber beim Concentriren wieder gefällt. Säuren wirken wenig oder nicht darauf. Schwefelsäure löst etwas davon auf, aber nach Sättigung der Säure mit kohlensaurer Baryterde bleibt das Alkargen allein in der Flüssigkeit. Salpetersäure und Königswasser zersetzen es. Behandelt man eine Lösung von Alkargen mit Schwefelwasserstoff, so entsteht kein Schwefelarsenik, sondern eine milchige Trübung, die sich in der Wärme zu öläbnlichen Tropfen vereinigt, die einen Zwiebelgeruch besitzen, nicht unähnlich dem von Schwefeläthyl. Ein Frosch vertrug 1 Gran davon ohne Nachtheil, während $\frac{1}{10}$ Gran arseniger Säure ihn innerhalb 1 Stunde tödtete.

Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	16,97	4	16,67
Wasserstoff	4,88	14	4,76
Arsenik	50,72	2	51,29
Sauerstoff	27,43	5	27,28.

Bunsen gibt dafür die Formel $C^4H^{12}As^2O^4 + \dot{H}$. Es ist schade, dass er nicht durch Anwendung von Bleioxyd oder einer anderen passenden Basis darzulegen versuchte, ob dieses Wasser darin wirklich als Wasser enthalten ist. Es würde dann keinem Zweifel unterworfen gewesen sein, dass es als eine wasserhaltige Säure zu betrachten ist.

Bei der Behandlung des Alkargens in der Wärme mit Zinnchlorür oder phosphoriger Säure fand er, dass Alkarsin und basisches Zinnchlorid oder Phosphorsäure entstehen. Diese Reduction findet jedoch nicht statt mit Eisenoxydulsalzen, schwefliger Säure oder Oxalsäure. Sie geht ganz so vor sich, als wäre das Alkargen eine wasserhaltige Alkarsinsäure, die von den beiden erwähnten Körpern wieder zu Alkarsin reducirt werde unter Abscheidung von Wasser.

In dem Zustande, worin sich unsere Kenntnisse in Betreff solcher Körper noch befinden, muss man dieselben von so vielen Seiten, wie möglich, zu betrachten suchen. In der Voraussetzung, dass es eine schwache, wasserhaltige Säure ist, kann es auch eine Verbindung der arsenigen Säure mit einem organischen Oxyd sein $= C^4H^{12}O + \ddot{A}s$, verbunden mit 1 Atom Wasser, welches gegen Basen vertauscht werden kann.

Ist das im Alkargen angenommene Wasser durch Basen nicht abscheidbar, so würde es als ein Oxyd von einem ternären Radical betrachtet werden können $= 2C^2H^7As + 5O$, eine Zusammensetzung, die der des Zuckers, der Stärke und des Gummis analog ist, welche sich ebenfalls mit schwacher Verwandtschaft mit Basen verbinden.

Digitized by Google

Was von diesen Ansichten anzunehmen oder zu verwerfen sein wird, muss natürlicherweise von weiter ausgedehnten Untersuchungen abhängen.

Producte von der Destillation der Citronensäure.

Robiquet*) hat einige Producte von der Destillation der Citronensäure untersucht. Geschieht sie bei langsam gesteigerter Hitze, so geht anfänglich bei + 150° ein saures, farbloses Wasser über, darauf zeigen sich bei etwas erhöhter Temperatur Krystalle, die wieder verschwinden, gegen das Ende kommt ein hellgelbes Oel, und bei + 180° bis 200° bleibt in der Retorte eine bernsteingelbe Masse zurück, die bei einer noch höheren Temperatur zuerst ein naphtaähnliches Oel und darauf unter Aufblähen und Verkohlen das gewöhnliche gelbe Sublimat gibt. Im Anfang der Destillation gehen Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas weg. Das erstere nimmt bald ab und zuletzt kommt das letztere nur allein.

Die saure Flüssigkeit ist ein Gemenge von Aceton mit Wasser, gesättigt mit Brenzcitronensäure. Durch Rectification konnte das Aceton geschieden, gereinigt und dann analysirt werden.

Das Oel ist wasserfreie Brenzcitronensäure, die in Wasser gelöst und zum Krystallisiren gebracht werden kann. In feuchter Luft erstarrt es zu einer krystallisirten Masse, aber vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt, erhält es sich unverändert.

Destillations-Producte der camphersauren Salze.

Laurent**) hat die camphersaure Kalkerde destillirt. Dabei erhielt er Wasser und ein gelb-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 68.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 329.

Digitized by Google

braunes Oel. In der Retorte blieb kohlensaure Kalkerde und Kohle zurück.

Das erhaltene Oel gab bei der Destillation, als der Kochpunkt bis $+180^0$ geworden war, ungefähr die Hälfte seines Volums eines ungefärbten, leichtflüssigen Brandöls, vom Geruch der Münze, welches sich in Alkohol und Aether löst, sich nicht mit Basen oder Säuren verbindet, aber durch Salpetersäure oxydirt wird. Dieses Oel hat er *Campheryle* genannt. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,0	10	80,3
Wasserstoff	9,7	14	9,4
Sauerstoff	10,3	1	10,3.

$=C^{10}H^{14}+O$. Es würde also die erste Oxydationsstufe des Radicals der Camphersäure sein, da die Camphersäure $=2C^5H^7+3O$ ist. Welchen Werth diese Analyse hat, ist unmöglich zu entscheiden, $\frac{1}{3}$ Procent zuviel Wasserstoff in der Analyse ist eine grosse Abweichung; dass eine Masse von Kohle nach der Destillation des Salzes zurückbleibt und ein grosser Theil der Producte doch nichts anderes sein sollte, als das unveränderte Radical der Säure mit weniger Sauerstoff, wäre wohl möglich, muss aber besser untersucht werden. Die korksaure Kalkerde gab ein ähnliches Oel bei der trocknen Destillation, welches ebenfalls ein Oxyd ist, dessen Radical aber 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als das Radical der Korksäure; es verwandelt sich in der Luft und durch Salpetersäure unter Aufnahme von 2 Atomen Wasser und 1 Atom Sauerstoff in wasserhaltige Korksäure. Bei diesem hat Laurent nichts Aehnliches beobachtet. — Inzwi-

schen wenn, wie wir S. 340 angeführt haben, der Campher bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure einen Kohlenwasserstoff gibt, welcher aus $C^{20}H^{28}$ oder was dasselbe ist, aus C^5H^7 besteht, so haben wir da das Radical der Camphersäure, von welchem, wenn Laurent's Untersuchung richtig ist, das hier erwähnte Oel die erste Oxydationsstufe und die Camphersäure die dritte wäre. Die dazwischen fallende ist noch nicht bekannt.

Destillations Producte von valeriansauren Salzen.

Löwig *) hat gefunden, dass, wenn die valeriansaure Kalkerde mit einem Ueberschuss von Kalkerde destillirt wird, man ein flüchtiges Oel erhält, welches durch Rectification über ungelöschte Kalkerde rein wird. Es ist farblos, von sehr angenehmem ätherischen Geruch, der etwas von der Valeriansäure hat, es schmeckt kühlend, ätherartig, ist dünnflüssig, kocht unter $+ 100^0$, schwimmt auf Wasser, ist darin unlöslich, aber auflöslich in Alkohol und Aether. Er nennt es *Valeron*. Seine Zusammensetzung ist nach ihm:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,75	9	76,41
Wasserstoff	12,45	18	12,48
Sauerstoff	11,90	1	11,11.

Es ist also, gleichwie Aceton und Margeron, Valeriansäure, aus der 1 Atom Kohlensäure weggegangen ist, die mit der Kalkerde verbunden bleibt. Denn 1 Atom Valeriansäure $= 10C + 18H + 3O - CO^2 = 9C + 18H + O$. Man könnte sagen, es sei Aceton, in welchem das Radical mit noch 2 Atomen vermehrt ist.

*) Poggend. Ann. XLII, 312.

Diese Ansicht findet er dadurch bestätigt, dass Kalium auf Valeron langsamer einwirkt, als auf Aceton, und kein Wasserstoffgas entwickelt, aber die Bildung derselben ölartigen Flüssigkeit veranlasst, die bei der Einwirkung von Kalium auf Aceton, S. 485, angeführt wurde.

Trockne Destillation der Mekonsäure.

Winckler *) hat angegeben, dass Mekonsäure bei einer rasch bis zu + 220° oder 220° gesteigerten Temperatur der trocknen Destillation unterworfen, ein schwach saures Wasser von gelber Farbe und brenzlichem Geruch liefert, und in der Retorte eine schwarze Masse hinterlässt, die wie Kohle aussieht, die aber nach Wincklers Versuchen mit Pelouze's Acide metagallique (Jahresb. 1835, S. 232) identisch sein soll.

Ich glaube hierbei bemerken zu müssen, dass man aus den äusseren Aehnlichkeiten nicht auf die Identität mit der von Pelouze beschriebenen Säure schliessen darf. Fast alle organischen nicht flüchtigen Säuren lassen einen solchen kohligen Rückstand bei + 225° bis 230°, der mit Pelouze's Säure so viel Aehnlichkeit hat, dass man ihn wohl für dieselbe Säure halten könnte. Wenn man ihn aber etwas genauer studirt, so findet man ihn vermischt mit vielen, grösstentheils elektronegativen, d. h. schwach sauren Stoffen. Sie müssen erst mit Wasser ausgekocht werden, dann mit Alkohol, hierauf mit kohlensaurem Natron und zuletzt mit kaustischem Kali. Alle diese lösen verschiedene Stoffe auf, aber nicht jedes Lösungsmittel einen einzigen, sondern Gemische von mehreren. Das, was zuletzt nur von kaustischem

*) Buchn. Repert. Z. R. IX, 42.

Kali aufgelöst wird, ist von den vorhergehenden zurückgelassen worden und schwierig rein zu bekommen, wiewohl es am wenigsten gemischt ist. Aber alle diese, aus einer Lösung in Alkali durch Säure gefällt, sind Pelouze's Metagallussäure im Aeusseren vollkommen ähnlich, wovon ich hier einen Beweis anführen will: Der nur im kaustischen Kali lösliche Theil von dem Rückstande der Destillation der Weinsäure, die zuletzt $+210^0$ erreicht hat, ist Pelouze's Säure vollkommen ähnlich, aber in der Zusammensetzung und Sättigungscapacität sehr davon abweichend. Ich habe dessen Silbersalz, so rein, wie ich es bekommen konnte, analysirt und das Atomgewicht $= 5236,303$ gefunden. Bei der Verbrennung des Silbersalzes erhielt ich:

Destillations-Product von der Weinsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	68,79	48	68,985
Wasserstoff	4,56	40	4,692
Sauerstoff	26,65	14	26,323.

Atomgewicht $= 5318,612$, und, wenn das Salz, wie bei einer äusserst schwachen Säure sehr zu vermuthen ist, 2 Atome Säure auf 1 Atom Basis enthielt, so besteht sie aus $2C^{12}H^{10} + 7O$. Ich habe sie in meinen Bemerkungen über diese Versuche *Meninsäure* genannt, von *μένειν*, zurückbleiben, aus dem Grunde, weil sie es war, die nach der Behandlung mit allen anderen Lösungsmitteln zuletzt zurückblieb. Nach der Behandlung mit kaustischem Kali und dem Wiederausfällen mit Säuren ist sie leichtlöslich in kohlensaurem und selbst essigsaurem Kali, und ihre Verbindungen mit Wasser und Basen gleichen vollkommen denen der Metagallussäure. Ich lege kei-

Digitized by Google

nen besonderen Werth auf dieses Resultat, ungeachtet ich alles gethan habe, was ich vermochte, um ein reines Product zu analysiren, und ich unterbrach diese Versuche, weil es sich zeigte, dass die Auffindung von Wegen, um die in dem schwarzen, kohlenähnlichen Rückstand enthaltenen 4 oder 5 verschiedenen, mit Basen verbindbaren Körper genau zu trennen, selbst wenn es geglückt wäre, mehr Zeit gekostet haben würde, als die Kenntniss von ihnen und ihrer Zusammensetzung, wenigstens für jetzt, werth gewesen wäre. Ich habe nur darauf aufmerksam machen wollen, dass diese schwarzen, in Alkali löslichen Rückstände nicht aus einem einzigen, von verschiedenen Säuren identischen Körper bestehen.

Destillations-Product der Benzoësäure.

F. d'Arcet *) hat gezeigt, dass, wenn man die Dämpfe der Benzoësäure über kirschroth glühendes Eisen leitet, sie sich in Kohlensäure und Benzin verwandelt. Bei stärkerer Hitze wird zugleich etwas Kohlenoxyd gebildet.

Von wasserfreiem benzoësauren Kali und arseniger Säure bildet sich auch Benzin bei der trocknen Destillation.

Destillations-Producte von Lipinsäure und Paralipinsäure.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 355, des Oléens und Elaëns oder der Producte der trocknen Destillation, die Fremy von den Säuren erhalten hatte, welche er Acide metaoléique und Acide hydroléique nennt. In der vollständigen, später publicirten Arbeit **) kommen verschiedene veränderte Angaben vor. Diese betreffen das specif. Gewicht des Elaëns in Gasform, dessen Unrich-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 99.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XLV, 143.

Digitized by Google

tigkeit ich im vorigen Jahresberichte anmerkte, und die Zusammensetzung seiner Verbindung mit Chlor.

Durch spätere Versuche hat er das specif. Gewicht des Elaëns in Gasform = 4,071 gefunden. Dies stimmt so nahe, als man erwarten kann, mit folgenden Verhältnissen überein:

4 Volumen gasförmiger Kohlenstoff	= 3,3712
8 Volumen Wasserstoffgas . . .	= 0,5504
Verdichtet zu 1 Volum Elaëngas	= 3,9216.

Es enthält also nicht die doppelte Anzahl von einfachen Atomen, sondern nur 1 Aequivalent von jedem Element mehr, als das vorhergehende.

Die Zusammensetzung des Chlorürs ist nach ihm:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,64	9	55,3
Wasserstoff	9,04	18	9,0
Chlor . .	35,32	2	35,6.

Er gibt an, dass es aus gleichen Volumen Chlorgas und Elaëngas bestehe. Dies stimmt jedoch nicht mit dem letzteren specif. Gewicht, von dem er anführt, dass es mit dem reinsten Elaën, wie er es habe bereiten können, bestimmt worden sei. Aber es passt sehr wohl zu dem im letzten Jahresberichte angegebenen specif. Gewicht = 4,488; denn, wenn

9 Volumen Kohlengas	= 7,5852, und
8 Volumen Wasserstoffgas	= 1,3384
verdichtet werden zu 2 Vol. Elaën	= 8,9236,

so ist das specif. Gewicht des Elaëngases 4,4613, und das Chlorür besteht aus gleichen Volumen von beiden. Es ist dann das Chlorür des Radicals vom Valeron, S. 504.

Bei der Bildung des Chlorürs erfolgt die Ver-

bindung des Chlorgases mit dem Elaën sehr lebhaft, die Masse erhitzt sich, und es werden grosse Mengen Salzsäuregas entwickelt. Fremy erwähnt mit keinem Wort, was aus dem Kohlenstoff wird, denn, wenn das Chlorür unverändertes Elaën enthält, so ist nichts anderes gebildet worden durch die Wegführung des Wasserstoffs, und darüber hat Fremy kein Wort angeführt, was doch nicht unterbleiben durfte, um der Untersuchung die nöthige Glaubwürdigkeit zu geben.

Destillations-Producte von Caoutchouc.

Den Versuchen über die Destillations-Producte von Caoutchouc, welche ich im Jahresberichte 1837, S. 337, anführte, habe ich nun noch neue von Bouchardat*) hinzuzufügen. Er hat diese Destillation in etwas grösserem Maassstabe angestellt und die Producte in mehreren Vorlagen, die ungleich stark abgekühlt wurden, aufgesammelt. In den letzten am stärksten abgekühlten sammelte sich $1/16$ vom Gewicht des Caoutchoucs eines höchst flüchtigen Oels, und in der ersten $1/8$ eines mit diesem vermischten, weniger flüchtigen. Das flüchtigere war durchsichtig, gelblich, leicht, es verdunstete leicht in offener Luft und setzte bei -20° Krystalle ab.

In einem Destillations-Apparate mit stark abgekühlter Vorlage gab es bei $+10^{\circ}$ ein Oel ab, welches unter 0° kochte, bei -4° ein specif. Gewicht von 0,63 hatte, Schwefelsäure schwärzte und dadurch zerstört wurde. Es scheint von gleicher Beschaffenheit zu sein, wie das von Faraday untersuchte höchst flüchtige Oel und enthält

*) Journ. de Pharmac. XXIII, 454.

Digitized by Google

doppelt so viel Wasserstoffatome als Kohlenstoffatome.

Zwischen $+10^0$ und $+18^0$ ging von dem Oel ein anderer Körper weg, der in der Vorlage krystallisirte, aber schon bei -10^0 schmolz und bei $+14^0,5$ kochte. Bei -2^0 war sein specif. Gewicht $=0,65$. Auch er war CH^2. Bouchardat nennt ihn Caoutchèn.

Werden diese vermischten flüchtigen Oele mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so werden sie zerstört, die Säure schwärzt sich, und, überlässt man das Gemisch der Ruhe, so sammelt sich ein farbenloses Oel, welches von Säuren nicht mehr angegriffen wird, bei $+50^0$ kocht, bei $+15^0$ ein specif. Gewicht $=0,69$ hat und welches Bouchardat für Eupion hält.

Das Oel, welches sich in der ersten Vorlage gesammelt hat, ist ebenfalls ein Gemisch von mehreren, die ungleich flüchtig sind, alle aus CH^2 bestehen, und von denen einige durch Schwefelsäure zerstört werden, andere nicht.

Er destillirte dieses Oelgemisch mit Wasser und unterbrach, wenn aus den Dämpfen kein Oel mehr condensirt wurde, die Destillation, schied den nicht verflüchtigten Theil des Oels ab, destillirte ihn für sich und fing nur die zuletzt übergehende Hälfte zur Untersuchung auf. Dies nennt er Hévèn (von dem Gattungsnamen Hevea).

Es ist schwach gelblich, klar, riecht wenig brenzlich, schmeckt scharf, kocht bei $+315^0$, erstarrt nicht durch die stärkste Abkühlung, hat bei $+21^0$ ein specif. Gewich $=0,921$, und löst sich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es besteht ebenfalls aus CH^2. Salzbil-

Digitized by Google

der, concentrirte Schwefelsäure und selbst kaustische Alkalien wirken zersetzend darauf ein, wodurch braune, harzartige Massen entstehen. Aus der Verbindung mit Schwefelsäure scheidet sich nach einigen Tagen ein flüchtiges Oel von anderer Natur ab. Es ist klar, farblos, kocht bei +228° und wird nicht von Säuren und Alkalien angegriffen (vergl. Jahresb. 1837, S. 341).

Campher-Dämpfe über glühendes Eisen getrieben.

F. d'Arcet *) hat Campher in Dampfform über glühendes Eisen geleitet und dabei als Product ein gelbliches, flüchtiges Oel erhalten, dessen Geruch aromatisch und eigenthümlich ist, verschieden von dem des Camphers, und dessen beständiger Kochpunkt = +140° ist. Er fand es aus einer gleichen Anzahl von Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, nemlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	92,35	1	92,43
Wasserstoff	7,65	1	7,57.

Es hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Benzin, aber ganz andere Eigenschaften. Da sein specif. Gewicht in Gasform nicht bestimmt wurde, so ist man über die Anzahl der einfachen Atome, die in seine Zusammensetzung eingehen, in Ungewissheit.

Destillations-Producte von Harz.

Pelletier **) hat vorläufig Resultate von Untersuchungen über die Destillations-Producte von Harz mitgetheilt, welches auf die Weise zersetzt wurde, dass es geschmolzen in einen glühenden Cylinder von Gusseisen tropfen gelassen wurde.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 110.

**) Ann. der Pharmac. XXIII, 350.

Digitized by Google

Er fand darunter 3 neue Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff nämlich:

Retinnaphta, $C^{14}H^{16}$ (die Atomzahl aus dem specif. Gewicht in Gasform abgeleitet), ist ein klares, aromatisch riechendes, flüchtiges Oel, von scharfem Geschmack, 0,86 specif. Gewicht, $+106^0$ Kochpuncte, welches bei -24^0 nicht erstarrt. Es wird weder von Kalium, noch Kali, noch Schwefelsäure angegriffen, aber durch Salzbilder zerstört, und gibt dabei neue Verbindungen.

Retinyl, $C^{18}H^{24}$, ist farblos, aromatisch riechend, aber wenig scharf schmeckend, kocht bei $+150^0$, wird nicht angegriffen von Kalium oder Schwefelsäure und viel schwieriger von Salzbildern, als die erstere.

Retinol, $C^{32}H^{32}$, ist fest und nicht weiter beschrieben.

Endlich hat er auch noch einen krystallisirenden, mit Naphtalin gleich zusammengesetzten, aber in den Eigenschaften davon verschiedenen Körper gefunden, welchen er *Metanaphtalin* genannt hat.

Destillations-Producte von kohlensaurem Kali mit Kohle.

Bekanntlich wird bei der Bereitung des Kaliums durch trockne Destillation von kohlensaurem Kali mit Kohle, ausser flüssigem metallischen Kalium, ein schwarzer Körper erhalten, welcher Kalium und Kohle enthält, und welcher nach Liebig's Versuchen auch erhalten wird, wenn man Kalium in Kohlenoxydgas erhitzt, wobei das Gas von dem Kalium verdichtet wird. Die Eigenschaften und Zersetzung dieses Körpers durch Wasser sind von Heller *) genauer studirt worden.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 193.

Digitized by Google

Heller's Versuche scheinen darzulegen, dass der schwarze Körper durch Einfluss von Wasser in ein rothes Salz aus Kali und einer neuen Säure zersetzt wird, welche Säure er nach der Eigenschaft, mit Basen rothe Verbindungen zu bilden, *Rhodizinsäure*, von *ῥοδίζειν*, roth werden, genannt hat *). Das so gebildete rhodizinsaure Kali verwandelt sich in Auflösung in kurzer Zeit in ein Gemisch von krokonsaurem und oxalsaurem Kali, und geht in diese fast augenblicklich über, wenn man die Lösung mit Kalihydrat vermischt. Diese Producte entstehen sowohl aus dem schwarzen Körper, welcher bei der Erhitzung von Kalium in Kohlenoxydgas gebildet wird, als auch aus dem, welcher sich bei der Bereitung des Kaliums erzeugt, die also identisch sind. — Ich werde hier nun anführen, was er über die 3 Stoffe, den schwarzen Körper aus Kohlenoxyd und Kalium, die Rhodizinsäure und die Krokonsäure, angegeben hat.

1. *Der schwarze Körper*, welchen Heller vielleicht zu voreilig als Kohlenoxydkalium betrachtet, wird rein erhalten, theils durch directe Verbindung von Kalium mit Kohlenoxydgas, wobei, zufolge Heller's Versuchen, das Kalium sich nicht immer auf dem Glase ausbreitet, wie Liebig fand, was natürlich auf der ungleichen Natur des Glases beruht; (wenn sich das Kalium nicht ausbrei-

*) Heller hat sie eigentlich *Rhodizonsäure* genannt, durch Ableitung von *ῥοδίζω*; die Ableitung muss jedoch richtiger von dem Infinitiv geschehen, wodurch der abgeleitete Name weniger schwer wird. Daher die kleine Aenderung, welche ich in seiner Benennung gemacht habe.

tet, so ist es schwierig, dasselbe im Innern völlig mit Kohlenoxydgas gesättigt zu bekommen); theils, wenn man bei der Kaliumbereitung das aus der kupfernen Vorlage ausströmende Gas durch grössere Portionen von abgekühltem Petroleum, in wenigstens 2 auf einander folgenden Flaschen vertheilt, streichen lässt, worin er sich dann absetzt, völlig rein in der zweiten und etwas mit Kalium vermischt in der ersten.

Die grössere Menge, welche sich in der Vorlage sammelt, ist schwieriger völlig von Kalium zu scheiden. Man sucht daraus, so vollständig wie möglich, alle Kugeln von Kalium aus und zerreibt dann den Rest in einem Mörser mit Petroleum. Das Kalium wird dabei zu Platten ausgedrückt, die nun leichter sichtbar werden und ausgelesen werden können. Der schwarze Körper verwandelt sich dabei in ein Pulver, welches man mittelst Petroleum abschlämmt und darin absetzen lässt. Eine Operation, die Heller auch für den auf die beiden ersteren Weisen erhaltenen schwarzen Körper empfiehlt. Heller behauptet auch, dass man durch einen grossen Ueberschuss von Kohle im Verhältniss zur Pottasche dahin gelangen könne, bei der Reduction nur dieses Product in der Vorlage zu bekommen, ohne Einmischung von freiem Kalium. Wenn man dann kein Petroleum in der Vorlage hat, so kann man es in grosser Menge rein erhalten, aber ohne Petroleum ist es gefährlich die Masse zu behandeln, indem sie beim Herausnehmen leicht explodirt.

Heller führt ausserdem an, dass die aus der Vorlage erhaltene schwarze Masse noch eine andere Substanz eingemengt enthalte, deren Natur

Digitized by Google

noch unbekannt ist, und die beim Auflösen die Bildung einer dunkelbraunen extractartigen Verbindung veranlasst, die aus der reinen Kohlenoxydverbindung nicht erhalten werden soll, indem sich diese ohne Rückstand in Wasser auflöst, während der unbekannte Körper dagegen auch Kohle zurücklässt.

Der schwarze Körper setzt sich nach dem Schlämmen aus dem Petroleum als Pulver ab; man lässt dieses auf einem Filtrum abtropfen presst es dann zwischen Löschpapier, so gut wie es möglich ist, aus, übergiesst es darauf mit starkem Alkohol, legt es, nachdem dieser eine Weile darauf eingewirkt hat, auf ein Filtrum und wäscht es darauf so lange mit Alkohol, als dieser noch alkalisch durchgeht. Ausser dem Petroleum zieht der Alkohol auch den Ueberschuss von Kalium aus, indem sich dieses in Hydrat verwandelt, so wie das extractähnliche Product von der unbekannten Kohlenverbindung, welches sich in Alkohol löst und ihn braun färbt. Sobald der durchgehende Alkohol farblos geworden und nicht mehr alkalisch ist, ist das Waschen vollendet. Dann breitet man die Verbindung auf Glas oder Porcellan dünn aus und überlässt sie der Einwirkung der Luft, worin der Alkohol abdunstet und die Feuchtigkeit derselben die Masse oxydirt zu festem rhodizinsauren Kali, welches in dünneren Theilen granatroth, in dickeren aber so dunkelroth ist, dass es schwarz aussieht, und gewöhnlich ist es dann gleichzeitig krystallinisch. Versucht man, den schwarzen Körper in flüssigem Wasser sich oxydiren zu lassen, so kann man, besonders wenn nicht aller Ueberschuss von Kali durch den

Alkohol weggewaschen worden ist, das rhodizinsaure Kali schwierig bekommen, weil es während der Verdunstung so leicht in krokonsaures Kali übergeht, und bei überschüssigem Kali geschieht dies augenblicklich. — Inzwischen, wenn die Masse mit Alkohol so ausgewaschen ist, dass zugleich kein freies Kalihydrat gebildet wird, so geschicht die Verwandlung des schwarzen Körpers unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffgas, und man bekommt eine rothgelbe Auflösung von rhodizinsaurem Kali, so wie ein carmoïsinrothes Pulver, welches eine ungelöst gebliebene Portion desselben Salzes ist, die sich in mehr hinzugefügtem Wasser auflöst. Heller gibt an, dass anfänglich Kohlenwasserstoff und darauf Kohlenoxydgas erhalten werde, welches mit blauer Flamme verbrenne. Wenn dies richtig beobachtet ist, so setzt es zwei verschiedene vorgehende Veränderungen voraus, von denen die erste Kohlenwasserstoff, und die letztere, auf schwächeren Verwandtschaften beruhende, erst nachher Kohlenoxydgas hervorbringt, welche im entgegengesetzten Fall, wenn sie von derselben Art von Zersetzung herrührten, vermischt und nicht getrennt erhalten werden müssten.

Ueber dieses Kohlenwasserstoffgas gibt E. Davy*) an, dass es sich in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung von allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffarten unterscheide. Es brennt mit einer leuchtenderen Flamme, als ölbildendes Gas. Mit Chlorgas vermischt, explodirt es heftig, auch im Dunkeln, es gibt dabei ein röthli-

*) Annal. der Pharmac. XXIII, 144.

ches Licht und setzt Kohle ab. Von Wasser kann es zu einem gleichen Volum aufgelöst und durch Wärme daraus wieder unverändert ausgetrieben werden, wodurch es von anderen, gleichzeitig entwickelten brennbaren Gasarten geschieden werden kann. Ueber Quecksilber aufbewahrt, erleidet es keine Veränderung. Zu seiner Verbrennung erfordert es $2\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas, womit es 2 Volumen Kohlensäuregas und ein wenig Wasser liefert. Daraus folgt, dass es aus 1 Volum gasförmigen Kohlenstoff und 1 Volum Wasserstoffgas besteht; denn 1 Volum Kohlengas verbindet sich mit 2 Volumen Sauerstoffgas zu 2 Volumen Kohlensäuregas, und 1 Volum Wasserstoffgas mit $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas zu Wasser; es ist also $= CH$, und es enthält von jedem Element 1 Volumen, verdichtet zu 1 Volum Kohlenwasserstoff. — Man könnte vermuthen, es sei das Radical der Ameisensäure, was bei einer zukünftigen Untersuchung seines Verhaltens in niedrigerer Temperatur zu anderen Körpern, z. B. zu Chlor, Brom, u. s. w., zu ermitteln sein dürfte. — Ich muss bemerken, dass von Faraday ein Gas von gleicher Zusammensetzung bei der Destillation von Oelen erhalten und beschrieben worden ist; aber dieses Gas enthält auf jedes Volum 3 Volumen Kohlengas und 3 Volumen Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Volum, so dass es also von dem vorhergehenden eine polymerische Modification ist.

In der rothgelben Auflösung, die durch Einwirkung von Wasser auf den von allem freien Kalium befreiten Körper gebildet wird, ist kein krokonsaures oder oxalsaures Kali enthalten, was

Digitized by Google

man leicht durch Eintropfen einer kleinen Menge eines Kalksalzes erkennt, indem dieses keine oxalsaure Kalkerde fällt, sondern einen rothen, in freier Säure, so wie auch in vielem Wasser auflöslichen Niederschlag. Und kocht man die Flüssigkeit sogleich schnell ein, so kann man den grösseren Theil des rhodizinsauren Kalis unverändert wieder erhalten. Wird sie aber langsam verdunstet, so färbt sie sich gelb, und enthält bald keine Rhodizinsäure mehr.

2. *Rhodizinsäure.* Um diese Säure darzustellen, vermischt man concentrirten Alkohol mit wenig Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, damit sie keine Weinschwefelsäure bilde. Dann setzt man trocknes rhodizinsaures Kali hinzu, so lange dieses durch Erwärmung und Umschütteln mit der Flüssigkeit seine Farbe verliert. Dabei wird dieses in schwefelsaures Kali verwandelt und die Säure löst sich in dem Alkohol. Hat man einen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugesetzt, so kann diese mit ein wenig Barytwasser ausgefällt werden, mit dessen Zusatz man aufhört, wenn der Niederschlag völlig roth wird, wiewohl ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure keinen Nachtheil herbeiführt. Die Flüssigkeit ist farblos und setzt beim Verdunsten wasserhaltige Rhodizinsäure in farblosen Nadeln und Körnern ab, die dann unverändert aufbewahrt werden können. Auch lässt sich ihre Auflösung in Alkohol unverändert aufbewahren. Die Krystalle vertragen +100°, aber bei einer höheren Temperatur werden sie zuerst schwarzgrau, darauf zersetzt und ohne Rückstand verflüchtigt. Was hierbei aus

Digitized by Google

der Säure entsteht, ist nicht untersucht worden. Sie schmeckt säuerlich, zusammenziehend, ist geruchlos, löst sich leicht und ohne Farbe in Wasser, Alkohol und Aether, und röthet Lackmuspapier. Ein Tropfen, auf der Haut oder auf Papier verdunstet, hinterlässt einen rothen Fleck, der weggewaschen werden kann. Von concentrirten Säuren wird sie zerstört.

Diese farblose Säure bildet mit Basen rothe Salze, und ihre Lösung in Alkohol gibt mit den Chlorüren, Hydraten und essigsauren Salzen von Erden und Metalloxyden rothe Niederschläge.

Heller hat einige Versuche zur Analyse dieser Säure angestellt, so wie sie in den Verbindungen mit Bleioxyd und Kali enthalten ist. Diese Versuche weisen aus, dass sie keinen Wasserstoff enthält. Seine Analyse des Bleisalzes gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	4,6697	3	4,667
Sauerstoff	16,4248	8	16,285
Blei . . .	78,9055	3	79,048.

Wenn für 3 Atome Blei 3 Atome Sauerstoff abgezogen werden, so bleiben für die Säure 3 Atome Kohlenstoff und 5 Atome Sauerstoff übrig, und dies macht:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	3	31,443
Sauerstoff	5	68,557.

Atomgewicht $=$ 729,314. $= C^3H^5$.

Die Analyse des Kalisalzes gab 1 Atom Rhodizinsäure und 2 Atome Kali, so dass diese Säure in ihren Sättigungsverhältnissen der Phosphorsäure und Arseniksäure folgt, die auch 5 Atome Sauerstoff enthalten. — Das Bleisalz war also basisch.

Digitized by Google

Heller, der Liebig's Vermuthung dass der schwarze Körper $2K + 7\dot{C}$ sein könne, für entschieden annimmt, erklärt die Bildung der Rhodizinsäure auf folgende Weise: 2 Atome Kalium werden auf Kosten des Wassers zu Kali oxydirt, dabei entwickeln sich 4 Atome Wasserstoffgas, die mit 2 Atomen Kohlenstoff ölbildendes Gas liefern, und darauf kommen 2 Atome Kohlenoxydgas. Es gehen also von $7\dot{C}$ 4 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff ab, worauf 3 Atome Kohlenstoff und 5 Atome Sauerstoff, verbunden mit 2 Atomen Kali, übrig bleiben. Wenn aber E. Davy's eben angeführte Analyse des brennbaren Gases richtig ist, so ist dieser Verlauf der Zersetzung unrichtig, und vielleicht ist auch der schwarze Körper nicht so zusammengesetzt, wie Heller angenommen hat.

Die rhodizinsauren Salze werden auf mehrfache Weise dargestellt, theils durch unmittelbare Sättigung der Säure, theils durch doppelte Zersetzung. Die von Heller vorzüglich in Anwendung gebrachte Art ist, die Säure in Alkohol zu lösen, und durch directe Sättigung oder durch Zusatz von essigsauren Salzen oder Chlorverbindungen sie aus dem Alkohol, worin sie grösstentheils unlöslich sind, auszufällen. Diese Salze sind roth. In fein zertheiltem Zustande sind sie noch schön karminroth, in concentrirterem Zustande ist die Farbe so dunkel, dass sie braun oder fast schwarz werden, aber sie werden durch Zerreiben wieder roth. Durch den Druck mit einem polirten Körper nehmen mehrere von ihnen einen grünlichen Metallglanz an, ähnlich den

Digitized by Google

Flügeldecken der grünen Käfer. Ihre Auflösung in Wasser ist rothgelb. Die Salze mit Alkali oder einer alkalischen Erde verwandeln sich, in Wasser aufgelöst, allmälig in ein Gemisch von krokonsaurem und oxalsaurem Salz. Die übrigen erleiden diese Veränderung nicht. In trockner Gestalt können sie alle unverändert aufbewahrt werden, wobei sie nur etwas dunkler werden. Licht hat auf sie keinen Einfluss. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, sie schwärzen sich, zeigen selten eine Verglimmungs-Erscheinung, und lassen ein durch Kohle geschwärztes kohlensaures Salz zurück, wenn die Base ein Alkali oder eine alkalische Erde war, und von Metallsalzen bleibt bisweilen das Metall reducirt zurück. Die Destillations-Producte sind im Uebrigen nicht genauer untersucht. Verschiedene von diesen Salzen sind im Wasser löslich, durch dessen Verdunstung sie jedoch nicht krystallisirt erhalten werden können. Wenige von den Salzen mit stärkeren Basen lösen sich in Alkohol und Aether, aber viele von den Metalloxydsalzen werden von Alkohol aufgelöst. Alle, welche Wasser enthalten, verlieren es beim Trocknen bei $+100^{0}$. Durch alle stärkere Säuren werden sie zersetzt, wobei die Farbe verschwindet, indem dann die Säure frei wird.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}^2C^3O^5$, wird auf die angeführte Weise erhalten, nach welcher es theils ein rothes, theils ein braunes Pulver und theils schwarze, ins Grüne spielende, krystallinische Körner bildet, aber doch immer dasselbe Salz nur in ungleichem Aggregations-Zustand ist. Es ist geruch- und geschmacklos, färbt den Speichel roth-

gelb, fühlt sich zart an, löst sich leicht in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung in Wasser wird allmälig blasser und gelb, oder, wenn sie sehr verdünnt war, selbst farblos, worauf sie nur krokonsaures und oxalsaures Kali enthält. Es sind dazu oft nur wenige Stunden nöthig. Ueberschuss von Kali oder Zusatz von Ammoniak bewirkt den Uebergang in wenig Augenblicken. Das letztere gilt von allen rhodizinsauren Salzen.

Das *Natronsalz* ist dunkler roth als das Kalisalz und trocken chocoladebraun.

Das *Lithionsalz* ist noch dunkler. Seine Lösung setzt bei dem Uebergange in krokonsaures Salz ein leichtes violettes Pulver ab.

Das *Ammoniaksalz* ist eben so dunkelroth wie das vorhergehende. Es wird am besten erhalten mit kaustischem Ammoniak, welches aus der Lösung der freien Säure in Alkohol das Salz unlöslich abscheidet. Es ist leichtlöslich in Wasser und verwandelt sich in dieser Lösung eben so, wie die vorhergehenden.

Das *Barytsalz* bekommt man schön karminroth, wenn die Lösung der Säure in Alkohol mit Chlorbarium vermischt wird, worauf es sich nach einer Weile absetzt. Auf ein Filtrum genommen und getrocknet zeigt es einen schön grünen Metallglanz. Wird es mit Barytwasser gefällt, so ist es dunkler roth, und am dunkelsten, wenn es aus Chlorbarium durch das im Wasser aufgelöste Kalisalz gefällt wird. In Wasser ist es unlöslich. Mit Barytwasser übergossen verwandelt es sich in krokonsaure und oxalsaure Baryterde.

Das *Strontiansalz* ist karminroth und in Be-

Digitized by Google

treff der Farbe das schönste von allen, wenn die Lösung der Säure in Alkohol mit Chlorstrontium gefällt wird. Auch das aus der Lösung des Kalisalzes in Wasser mit Chlorstrontium gefällte ist schön und wird grün beim Trocknen. Es ist etwas löslich in Wasser.

Das *Kalksalz* ist blutroth, löst sich in Wasser aber nicht in Alkohol.

Das *Talkerdesalz* ist granatroth, leichtlöslich in Wasser und Alkohol.

Das *Thonerdesalz* ist ein braunes, unlösliches Pulver.

Die *Salze* der *Beryllerde* und *Zirkonerde* werden erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Alkohol mit den noch feuchten Hydraten der Erde sättigt. Beide lösen sich nicht unbedeutend in Wasser und Alkohol und werden durch Verdunsten gewonnen. Sie sind tief granatroth, das erstere bis in's Graubraune.

Das *Ceroxydsalz* löst sich in Alkohol, wenn man die Alkohollösung der Säure mit Ceroxyd vermischt, und bleibt nach dem Verdunsten in Gestalt einer purpurrothen Masse zurück.

Die *Salze* von *Manganoxydul*, *Zinkoxyd*, *Kobaltoxyd* und *Nickeloxyd* werden auf gleiche Weise dargestellt, oder auch mit den essigsauren Salzen dieser Basen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich. Die Lösung ist gelb, aber das trockne Salz roth oder braun. Das letztere findet mit dem Nickelsalze statt.

Die *Salze* der *Eisenoxyde* sind in Alkohol und Wasser mit brauner Farbe löslich.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b^3C^5O^5$, fällt karmoïsin-

Digitized by Google

roth gefärbt nieder, wenn eine Lösung des Kalisalzes in Wasser mit essigsaurem Bleioxyd vermischt wird, aber es wird, nachdem es sich zusammenbegeben hat, chocoladebraun. Es löst sich nicht in Wasser oder Alkohol. Wie es sich zu der Lösung der Säure in Wasser oder Alkohol verhält, ist nicht versucht; das neutrale Salz ist also unbekannt.

Das *Wismuthoxydsalz*, durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Wismuthoxyd dargestellt, fällt gelb nieder, und ist wahrscheinlich nicht mehr rhodizinsaures Salz.

Die *Salze* der *Zinnoxyde* fallen kermesroth nieder, lösen sich etwas in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Das *Uranoxydsalz* ist ein blutrothes Pulver und leichtlöslich in Alkohol und Wasser.

Das *Kupferoxydsalz* ist chocoladebraun, kann durch doppelte Zersetzung gefällt werden, aber es löst sich dabei ziemlich viel in Wasser auf.

Das *Silberoxydsalz* ist dunkelbraun und wird in der Luft schwarz. Es löst sich etwas in Wasser.

Das *Quecksilberoxydulsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, kermesroth nieder, wird aber bald braun und darauf gelb. Es löst sich nicht in Wasser und Alkohol. Das *Quecksilberoxydsalz* verhält sich eben so.

Titanoxydhydrat und *Telluroxyd* werden von der Lösung der Säure in Alkohol aufgelöst, und nach der Verdunstung bleibt ein rother Rückstand.

Mit *vegetabilischen Salzbasen* bildet die Rhodizinsäure hyacinthrothe, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösliche Salze.

Digitized by Google

3. *Krokonsäure.* Diese Säure bildet sich, wie wir sahen, wenn in Wasser aufgelöstes rhodizinsaures Alkali einige Stunden lang stehen gelassen und besonders wenn die Auflösung langsam verdunstet wird, wobei dann aus den Bestandtheilen der Rhodizinsäure Krokonsäure und Oxalsäure entstehen. Nur die rhodizinsauren Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde als Basis enthalten, erleiden diese Veränderung in ihrer Auflösung in Wasser. Ich habe erwähnt, dass freies Alkali die Veränderung so gut, wie augenblicklich bewirkt. Die Salze, welche sich für sich selbst nicht verändern, erleiden diese Veränderung, wenn man ihnen Kalihydrat, Barytwasser, kaustisches Ammoniak, u.s.w. zusetzt.

Die Erklärung des Verlaufs dabei folgt natürlicherweise aus der Kenntniss der Zusammensetzung dieser Säuren. Aber die Menge und Beschaffenheit der Producte ist noch nicht so untersucht worden, dass darüber eine Berechnung gemacht werden kann. Heller hat allerdings eine Erklärung davon gegeben, aber diese scheint nicht annehmbar zu sein. Von 3 Atomen rhodizinsaurem Kali entstehen nach seinen, durch einige quantitative Versuche jedoch nicht unterstützten Angaben, 1 Atom krokonsaures Kali, und 2 Atome oxalsaures Kali. Die Krokonsäure besteht aus 5 Atomen Kohlenstoff und 4 Atomen Sauerstoff, und sättigt 1 Atom Basis. Aus der aufgestellten Vergleichung ergibt sich:

1 At. krokonsaures Kali	$= \dot{K} + 5C + 4O$
2 At. oxalsaures Kali	$= 2\dot{K} + 4C + 6O.$
zusammen	$= 3\dot{K} + 9C + 10O.$

Wenn von 3 At. rhodizins. Kali $= 6\dot{K} + 9C + 15O$
jene $= 3\dot{K} + 9C + 10O$
abgezogen werden, so bleiben $= 3\dot{K} \quad + 5O$.

Diess ist also die Hälfte der Base in Gestalt von Hydrat, und $1/3$ vom Sauerstoff, wovon Heller vermuthet, dass er in Gestalt von Sauerstoffgas frei werde. Wenn aber weder er noch ein Anderer bemerkt, dass sich dabei Gas entwickelt, so ist die unwahrscheinliche Entwickelung von Sauerstoffgas ziemlich sicher ein falscher Schluss. Heller führt an, dass in Sauerstoffgas die Veränderung langsamer erfolge als in einem verschlossenen Gefäss, in welchem die Flüssigkeit sich nicht in Berührung mit der Luft befindet. Er führt keine Beobachtung an, ob das Sauerstoffgas oder die Luft dabei ihr Volum verändern. Gmelin gibt an, dass die Mutterlauge, aus welcher das krokonsaure Kali angeschossen ist, auch kohlensaures Kali enthalte. Da er den schwarzen Körper nicht kaliumfrei hatte, so ist nicht zu entscheiden, ob die Kohlensäure darin ein Product der Zersetzung der Rhodizinsäure, oder ob sie aus der Luft nachher aufgenommen worden ist. Heller gibt nicht an, dass die Flüssigkeit freies Kali enthalte, was doch nach seiner Betrachtungsweise der Umsetzung der Fall sein müsste. Die durch überschüssige Basis augenblicklich bewirkte Zersetzung scheint dafür zu sprechen, dass die Rhodizinsäure dabei in 3 andere Säuren des Kohlenstoffs, Krokonsäure, Oxalsäure und Kohlensäure zersetzt werde. Aber ohne eine genaue Untersuchung des Vorganges, ob z. B. Sauerstoff absorbirt wird, und der relativen Quantitäten der Producte, die dabei entste-

hen, kann weder die Bildung der Krokonsäure, erklärt, noch die Zusammensetzung der Rhodizinsäure als richtig betrachtet werden. — Heller hat einige vorher nicht dargestellte krokonsaure Salze untersucht und beschrieben, nämlich:

Das *Natronsalz* schiesst schwierig in hellgelben rhomb. Prismen an, und löst sich etwas in Alkohol.

Das *Lithionsalz* konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern trocknet zu einer gelben, in Alkohol löslichen Salzmasse ein.

Das *Ammoniaksalz* ist rothgelb, schiesst während der freiwilligen Verdunstung in Tafeln an, die sich zu Warzen zusammengruppiren. In der Wärme krystallisirt es schwierig. In Alkohol löst es sich auf.

Das *Barytsalz* fällt in Gestallt eines gelben unlöslichen Pulvers nieder.

Das *Strontiansalz* setzt sich aus einem Gemisch der Säure mit dem Chloride in blättrigen Krystallen ab, in Wasser löslich.

Das *Kalkerdesalz* setzt sich auf gleiche Weise in platten Prismen ab, die schwerlöslich in Wasser sind.

Das *Talkerdesalz* ist löslich in Wasser und krystallisirt.

Die *Salze* der *Thonerde*, *Beryllerde* und *Zirkonerde* sind löslich in Wasser und Alkohol; die beiden letzteren krystallisiren.

Das *Ceroxydsalz* ist schwerlöslich in Wasser und fällt zu einem geringen Theil nieder, wenn es durch Vermischung von Ceriumchlorid mit krokonsaurem Kali gebildet wird. Aus Doppelsalzen von Ceriumchlorid mit Chlorkalium oder

Digitized by Google

Chlorammonium gibt krokonsaures Kali einen reichlichen gelben Niederschlag.

Die *Salze* von *Manganoxydul*, *Eisenoxydul*, *Eisenoxyd*, *Kobaltoxydul*, *Nickeloxydul* und *Zinkoxyd* sind alle in Wasser und Alkohol löslich und werden krystallisirt erhalten. Sie sind, mit Ausnahme des Zinksalzes, welches gelb ist, von dunkel gelbbrauner, ins Blaue schimmernder Farbe.

Das *Kadmiumsalz* ist gelb und unlöslich. Die *Salze* von *Bleioxyd*, *Wismuthoxyd* und *Zinnoxydul* ebenfalls, letzteres jedoch etwas löslich in Wasser. Das *Zinnoxydsalz* schiesst in gelben Krystallen an, in Wasser und Alkohol löslich; das *Uranoxydsalz* in rothgelben Krystallen, die sich in Wasser und Alkohol lösen. Das *Kupferoxydsalz* ist löslich und schiesst in braunen, ins Blau-Violette schimmernden Krystallen an, die sich in Wasser und Alkohol lösen. Die *Salze* der *beiden Oxyde* von *Quecksilber* sind gelbe, unlösliche Niederschläge.

Das *Silberoxydsalz* fällt in Gestalt eines rothgelben, am Licht dunkel werdenden Pulvers nieder. Im Wasser etwas löslich.

Das *Antimonoxydsalz* fällt als ein gelbes Pulver nieder, wenn das Chlorid durch krokonsaures Kali zersetzt wird.

Mit den *Pflanzenbasen* bildet die Krokonsäure gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, von denen die von Morphin, Strychnin, Chinin, Cinchonin und Emetin krystallisiren. Die von Atropin und Veratrin krystallisiren nicht. Andere sind noch nicht dargestellt worden*).

---

*) Gerade, als sich dieses unter der Presse befand, theilte

Digitized by Google

Verschiedene Pflanzen und deren Theile sind analysirt worden. Winkler *) hat die reifen Samenkapseln eines Mohns mit blauem Samen untersucht; Marquart **) den Saft aus Musa rosacea; Geiseler ***) und Brandes ****) den sogenannten Birkensaft; Rabenhorst †) die Wurzel von Myrica Gale; Wittstein ††) die Wurzel von Aristolochia antihysterica, und Gardes †††) die frischen Schösslinge von Juniperus Sabina. Pflanzenanalysen.

---

mir Hr. Thaulow mit, dass er unter Liebig's Leitung das rhodizinsaure Bleioxyd analysirt und es aus $\dot{P}b^3C^7O^7$ zusammengesetzt gefunden habe. — Ein Atom Rhodizinsäure zerfällt also gerade auf in 1 Atom Krokonsäure und 1 Atom Oxalsäure.

*) Buchn. Repert. Z. R. IX, 1.

**) Ebendas. S. 289.

***) Journ. für pract. Chemie, XI, 337.

****) Ebendas. S. 449.

†) Pharmac. Centralblatt, 1837, S. 118.

††) Ebendas. S. 150.

†††) Ebendas. S. 860.

Digitized by Google

Thierchemie.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des phosphorhaltigen Gehirnfetts.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1836, S. 442, der Untersuchung von Couërbe über das in dem Gehirnmarke enthaltene Fett, aus der hervorging, das dieses Fett nicht nur Phosphor, sondern auch Schwefel und Stickstoff enthält. Eine so vielfache Zusammensetzungsweise unter einfachere Ansichten zurück zu führen, scheint im ersten Augenblick nicht leicht zu sein. Die Aehnlichkeit, welche in den äusseren Eigenschaften das Sulfonaphtalid, S. 471, mit dem pulverförmigen Gehirnfett, dem Cerebrot, hat, ist überraschend und veranlasste mich, die Zusammensetzung des letzteren, nach der von Couërbe angegebenen Analyse, in genauere Erwägung zu ziehen, besonders da wir aus Mitscherlich's Versuchen mit dem Benzin wissen, dass dieser Körper ausser dem Sulfobenzid auch ein Nitrobenzid gibt, in welchem derselbe Kohlenwasserstoff ($C^{12}H^{10}$), der in dem Sulfobenzid enthalten und darin mit 1 Atom $\dot{\ddot{S}}$ verbunden ist, $\ddot{\ddot{N}}$ aufnimmt, und also ein Beispiel einer entsprechenden Stickstoffverbindung abgibt, dass also die Gehirnfette aus bestimmten Verbindungen zwischen analogen Körpern, in denen Schwefel, Stickstoff und Phosphor auf eine gleiche Weise enthalten wären, ausgemacht werden könnten.

Digitized by Google

In dem von Couërbe analysirten Gehirnfett enthält der Kohlenwasserstoff 2 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Kohlenstoff. Bei der Berechnung würde sich dann sogleich zeigen, ob die Analyse mit der Hypothese nicht in Uebereinstimmung ist, dadurch dass entweder der Kohlenwasserstoff, welcher mit einem jeden der organischen Oxyde verbunden wäre, keine gleiche Anzahl von Atomen von CH^2 habe, oder dass eins oder mehrere von diesen übrig blieben oder fehlten, wenn man den Kohlenwasserstoff in allen als aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehend betrachten könnte. Aber diese Probe, welche ein entscheidender Beweis gegen die Hypothese gewesen wäre, hat die Analyse bestanden. Diese Uebereinstimmung mit der Hypothese, wiewohl sie nothwendig ist, um nicht sogleich die letztere zu verwerfen, ist jedoch nicht allein ein Beweis für ihre Richtigkeit, und ich kann daher diese Ideen hier nur als Vermuthung aufstellen. Nimmt man an, dass das Cerebrot aus 3 unorganischen Oxyden bestehe, nämlich $\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, und dass jedes derselben verbunden sei mit 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs $= C^{20}H^{40}$, und dass es von diesen 2, 3 und 4 enthalte, so bekommt man folgende Aufstellung:

$$\begin{array}{lcl}
2\,\text{At.}\ C^{20}H^{40} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{S} & = & 40C + 80H + 2S + 4O \\
3\,\text{At.}\ C^{20}H^{40} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} & = & 60C + 120H + 3P + 6O \\
4\,\text{At.}\ C^{20}H^{40} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} & = & 80C + 160H + 8N + 16O \\
\hline
1\ \text{At. Cerebrot} & = & 180C + 360H + 2S + 3P + 8N + 26O.
\end{array}$$

Sie stimmt mit Couërbe's Analyse auf folgende Weise überein:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,818	180	67,77
Wasserstoff	11,100	360	11,06
Stickstoff	3,399	8	3,49
Schwefel	2,138	2	1,98
Phosphor	2,332	3	2,90
Sauerstoff	13,213	26	12,80.

Diese Uebereinstimmung kann man wirklich bewundernswerth nennen. Der Umstand, dass der Phosphor darin nur zu 1 Atom und also zu $\frac{1}{2}$ Aequivalent eingeht, ist hinkend, weil er hier einen saureren Körper vorstellt, als man in der Verbindung vermuthen sollte. Aber es verdient bemerkt zu werden, dass der Sauerstoff wahrscheinlich in allen diesen zwischen dem unorganischen und organischen Radical getheilt ist, so dass die rationelle Formel z. B. $C^{20}H^{40}O + \dot{S}$, $C^{20}H^{40}O + \dot{P}$ und $C^{20}H^{40}O + \ddot{N}$ sein kann, und dadurch bekommt die Zusammensetzung mehr Analogie mit der unorganischen, wiewohl das Aequivalent-Verhältniss des Phosphors immer ungewöhnlich bleibt. Verdoppelt man das Atomgewicht in den beiden ersten, so wird die Zusammensetzung:

$$C^{40}H^{80}O^{2} + \ddot{S} \text{ und}$$
$$C^{40}H^{80}O^{2} + P;$$

aber dies entspricht nicht gut der dritten und erfordert auf das Ganze ein verdoppeltes Atomgewicht, wenn 3 Atome der Phosphorverbindung darin enthalten sein sollen.

Couërbe's Analyse des Stearoconnots setzt andere, aber doch nicht unwahrscheinliche Verhältnisse voraus, wie folgendes Schema ausweist:

Digitized by Google

$1 \text{ At. v. } C^{12}H^{24}O + \ddot{S} = 12C + 24H + 2S + 3O$
$1 \text{ At. v. } C^{12}H^{24}O + \ddot{P} = 12C + 24H + 2P + 3O$
$5 \text{ At. v. } C^{24}H^{48}O + 2\ddot{N} = 120C + 240H + 20N + 25O$
$1 \text{ At. Stearoconnot } = 144C + 288H + 2S + 2P + 20N + 31O.$

Die Vergleichung mit der Analyse gibt folgende Resultate:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	59,832	144	59,597
Wasserstoff	9,246	288	9,734
Stickstoff	9,352	20	9,585
Schwefel	2,030	2	2,178
Phosphor	2,420	2	2,123
Sauerstoff	17,120	31	16,783.

Hier liegt etwas Hinkendes in der Stickstoffverbindung, aber es kann dies auf einer unrichtigen hypothetischen Aufstellung beruhen, weil es denkbar wäre, dass das letzte Glied zusammengesetzt ist aus:

$6 \text{ At. } C^{12}H^{24}O + \ddot{N} = 72C + 144H + 12N + 24O$
$4 \text{ At. } C^{12}H^{24}O + N = 48C + 96H + 8N$
$= 120C + 240H + 20N + 24O,$

was nur um 1 Atom Sauerstoff von den angenommenen 5 Atomen in der Aufstellung abweicht und den Sauerstoffgehalt im Ganzen kaum um ½ Procent vermindert; und vielleicht ist diese Ansicht die wahrscheinlichere, weil wir wissen, dass auch das Benzin eine entsprechende Verbindung von $C^{12}H^{10} + N$ liefert.

Die zwei isomerischen Arten von Gehirnfett, welche Couërbe analysirt und Eléencephol und Cephalot genannt hat, stimmen sehr wohl mit der Idee überein, dass sie mit dem Cerebrot eine gleiche Zusammensetzung haben, aber auf jedes

Digitized by Google

Atom von $C^{20}H^{40}$ ein Atom Sauerstoff mehr. Die grösste Abweichung zwischen dem Resultat der Analyse und der Rechnung (die ich hier nicht aufstelle), liegt darin, dass der Versuch 66,36 Procent Kohlenstoff gegeben hat, während die Rechnung nicht mehr als 65 Procent voraussetzt. Vielleicht kann es auch, im Fall die Analyse absolut richtig wäre, was wohl nicht mit Zuverlässigkeit anzunehmen ist, der Fall sein, dass einige der darin eingehenden Verbindungen sich auf denselben Oxydationsgrade wie im Cerebrot befinden, wodurch der Sauerstoffgehalt kleiner und der Kohlenstoffgehalt grösser wird.

Ich muss inzwischen noch einmal bemerken, dass ich mit dieser Darstellung nur habe andeuten wollen, wie es vielleicht sein kann, nicht wie es wirklich ist. Dazu bedarf es einer viel grösseren Kenntniss der organischen Verbindungsweisen, als wir uns bis jetzt erworben haben.

Blut und dessen Bestandtheile. Fibrin und Albumin.

Ueber die Zusammensetzung des Fibrins und Albumins ist von Mulder*) eine ausführliche und wichtige Arbeit mitgetheilt worden. Seine Analysen haben zuerst gezeigt, dass Fibrin und Albumin sehr nahe gleiche Zusammensetzung haben, aber da er gefunden zu haben glaubte, dass sie verschiedene Sättigungscapacität haben, leitete er daraus für sie verschiedene Zusammensetzungsformeln ab, in welche er ebenfalls nicht den Schwefel, welchen sie wesentlich enthalten, aufnahm. Bei Fortsetzung der Versuche, die noch nicht publicirt worden sind, gelangte er zu anderen und sehr

*) Poggend. Ann. XL, 253.

merkwürdigen Resultaten, die er die Güte hatte mir privatim mitzutheilen, und welche ich hier summarisch anführen will, um dann in dem nächsten Jahresberichte aus der bis dahin publicirten Arbeit die Einzelheiten zu berichten.

Fibrin, Albumin aus Serum, Eiern, Seide und aus dem Pflanzenreiche enthalten sämmtlich dieselbe organische Substanz. Sie scheint ein organisches Oxyd zu sein, dessen Radical aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht; das Oxyd ist folgendermaassen zusammengesetzt:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,29	54,99	16	54,921
Wasserstoff	7,00	6,87	24	6,725
Stickstoff	16,01	15,66	4	15,902
Sauerstoff	21,70	22,48	5	22,452

$=2C^8H^{12}N^2+5O$, also zusammengesetzt aus 1 Doppelatom Radical und 5 Atomen Sauerstoff. Atomgewicht $=2226,834$.

Die angeführten Analysen sind einer grossen Anzahl entnommen, welche Mulder angestellt hat, und die letzte davon ist mit Pflanzeneiweiss angestellt. Sie zeigen auf eine genügende Art die Schwankungen um die Grundzahl. Hierdurch ist also dieser Gegenstand zu dem Grade von Einfachheit gebracht, wie z. B. die Kenntniss der Zusammensetzung des Zuckers, welche, wie wir gesehen haben, aller Wahrscheinlichkeit nach $=2C^6H^{10}+5O$ ist. Dieses organische Oxyd ist in dem Fibrin, dem Albumin und dem Pflanzeneiweiss mit Schwefel und Phosphor verbunden enthalten. Die Menge der letzteren ist sehr gering und steigt bei Weitem nicht auf die Menge,

welche dem Atomgewicht des Oxyds entsprechen würde, sondern nur zu $1/_{25}$ von diesem, so dass wohl anzunehmen ist, dass auf 25 Atome Oxyd nur 1 Atom Schwefel und Phosphor eingeht. — In welcher Gestalt sich diese darin befinden, ist nicht so leicht mit völliger Gewissheit zu entscheiden. So viel erhellet jedoch aus den Versuchen, dass sie sich nicht oxydirt darin befinden, weil, wenn das Fibrin, oder Albumin mit Kalihydrat im Ueberschuss behandelt wird, sich Schwefelkalium und phosphorsaures Kali bilden, und werden dann Fibrin und Albumin aus der Lösung durch eine Säure abgeschieden, so enthält das organische Oxyd keinen Schwefel oder Phosphor mehr, und es ist von beiden vollkommen identisch. Daraus hat Mulder den wahrscheinlichen Schluss gezogen, dass das organische Oxyd mit Schwefelphosphor verbunden sei, und nach den Versuchen, welche er über die Quantitäten angestellt hat, enthält das Fibrin und das Eiweiss aus Eiern auf 25 Atome vom organischen Oxyd 1 Atom PS, und das Albumin aus Serum sanguinis 1 Atom PS^2.

Das von Schwefel und Phosphor befreite organische Oxyd besitzt das Vermögen, sich mit unorganischen Oxyden zu verbinden, und auch hier findet man auf 25 Atome nur 1 Atom von dem unorganischen, wenn z. B. die Verbindung mit einem Salz von Bleioxyd oder Silberoxyd ausgefällt wird. Es ist wahrscheinlich, dass stärkere Basen in löslichen Verhältnissen Verbindungen mit einer weit geringeren Anzahl von Atomen des organischen Oxyds eingehen können.

Eiweiss mit Metallsalzen.

Ueber die Verbindung des Eiweisses mit Me-

tallsalzen hat C. G. Mitscherlich *) verschiedene Versuche angestellt, aus denen er schliesst, dass das Eiweiss die Eigenschaft besitze, sich mit basischen Salzen zu verbinden. Er fand, dass der Niederschlag, der durch Eiweiss in einer überschüssigen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht, nach wenigem Waschen, wobei er theilweise aufgelöst wird, und Verbrennen mit Salpeter, neben Eiweiss $\dot{C}u^3\ddot{S}$ enthalten hatte, und der Niederschlag, welcher durch schwefelsaures Kupferoxyd in überschüssigem Eiweiss gebildet wird, das Kupferoxyd mit nur halb so viel Schwefelsäure verbunden enthielt. — In Betreff des Uebrigen von C. G. Mitscherlich's Versuchen über die Eigenschaften dieser Verbindungen, muss ich zur Vermeidung von Weitläufigkeit auf seine Abhandlung verweisen.

Mulder hat mir mitgetheilt, dass er diese Versuche wiederholt und dieselben Resultate wie Mitscherlich erhalten habe. Aber der Niederschlag ist nicht eine Verbindung von Albumin mit einem Kupferoxydsalze, sondern nur ein gemischter Niederschlag von Albuminkupferoxyd und von schwefelsaurem Albumin, von welchen das letztere in Wasser löslich ist und dadurch von dem ersteren ausgewaschen werden kann, welches zwar nicht absolut aber doch fast unlöslich ist. Nachdem das Waschwasser nicht mehr durch Chlorbarium gefällt wird, enthält der Rückstand keine Schwefelsäure mehr, wird er aber dann mit Salpeter verbrannt, so bekommt man die Menge von Schwefelsäure, welche aus dem

*) Poggend. Ann. XL, 106.

Digitized by Google

Schwefelgehalt des Albumins entstanden ist. Nach Mulder ist das Verhalten ganz dasselbe, wenn man das Albumin mit Quecksilberchlorid fällt; man bekommt ein Gemisch von Quecksilberoxyd-Albuminat und salzsaurem Albumin, welches weggewaschen werden kann. Durch diese Zersetzung des Chlorids versteht man leicht die Eigenschaft des Eiweisses, dem ersteren seine Giftigkeit zu nehmen.

Zu demselben Resultat führende Versuche sind von Geoghegan*) mitgetheilt worden. Er fand ausserdem, dass Eiweiss auch eine Verbindung mit Quecksilberoxydul bildet, die erhalten wird, wenn man Eiweiss mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt. Der Niederschlag, welcher im ersten Augenblick weiss ist, wird bald grau. Er ist bis zu einem gewissen Grad in Kali löslich und Salzsäure fällt aus der Lösung Galomel. Die Eigenschaft der Verbindung des Quecksilberoxyds mit Albumin sich zu schwärzen, rührt offenbar von der Bildung von Schwefelquecksilber durch den Schwefel des Albumins her.

Untersuchung des Blutes, von Lecanu.

Eine ausführliche und vortreffliche Arbeit über das Blut ist von Lecanu**) bekannt gemacht worden, der bereits schon früher in dieser Beziehung mehrere Untersuchungen mitgetheilt hat (Jahresb. 1833, S. 314). Der Hauptinhalt dieser Arbeit ist folgender: Mit Rücksicht auf die durch Sanson's Versuche (Jahresb. 1837, S. 372) wieder

*) Ann. der Pharmac. XXIV, 36.

**) Etudes chimiques sur le sang humain etc. par L. R. Lecanu. Paris 1837. Im vollständigen Auszug in den Annalen der Pharmac. XXVI, 69 und XXVII, 212 und 348.

Digitized by Google

angeregte Meinung, dass der rothe Farbstoff des Bluts kein Eisen enthalte, ganz entgegen den Versuchen, die dargelegt haben, dass es darin enthalten ist, aber nicht anders abgeschieden werden kann als durch Chlor, welches ihn zersetzt in einen farblosen, eiweissartigen Stoff und Eisenchlorid, oder durch Verbrennung zu Asche, hat Lecanu diese Frage zur Entscheidung wieder aufgenommen und hat dargelegt, dass der Irrthum derer, welche den Farbstoff des Bluts als eisenfrei betrachtet haben, darin liege, dass sie sich zu seiner Abscheidung keiner dieser beiden Methoden bedient haben.

Eine genauere Untersuchung des Farbstoffs im Blute hat ihn überzeugt, dass der Stoff, welchen er früher unter dem Namen *Globulin* (a. angef. O. S. 314) beschrieben hat, nicht reiner Farbstoff ist, sondern noch Albumin enthält. Er schlägt daher vor, den reinen Farbstoff künftig mit dem Namen *Hämatosin* zu bezeichnen. Dieser Name ist abgeleitet von *αἱματος*, dem Genitiv von *αἱμα*, Blut. Dabei dürfte jedoch zu bemerken sein, dass die Ableitungsart nicht sprachgemäss ist, man könnte ihn von *αἱματοοις* abgeleitet halten, auch ist der Name lang und nicht wohlklingend. Es scheint aller Grund vorhanden zu sein, für den Farbstoff des Bluts den Namen zu gebrauchen, welcher ihm natürlich zukommt, nämlich *Hämatin*, der bekanntlich bisher einem vegetabilischen Farbstoff aus Haematoxylon campechianum gegeben worden ist, welcher in Zukunft mit einem anderen Namen bezeichnet werden könnte und müsste, z. B. *Hämin*, abgeleitet von der ersten Silbe des generischen Namens der Pflanze. —

Digitized by Google

Ich halte dieses für so richtig, dass ich mich in dem Folgenden des Worts Hämatin zur Bezeichnung des Farbstoffs im Blute bedienen werde.

Lecanu gibt nun folgende Methode zur Darstellung des reinen Hämatins an. Blut, am besten venöses Menschenblut, wird durch Schlagen von Fibrin befreit, unter beständigen Umrühren tropfenweise mit Schwefelsäure vermischt, bis die Masse zu einem braunen Magma erstarrt ist, und dieses mit kaltem Alkohol verdünnt, um die saure Flüssigkeit daraus auszupressen, was man so vollständig wie möglich zu bewirken suchen muss.*) Das Ausgepresste ist nun ein Gemisch von schwefelsaurem Hämatin und schwefelsaurem Albumin, von welchen das erstere in kochendem Alkohol löslich ist, das letztere dagegen darin unlöslich. Die ausgepresste Masse kocht man daher wiederholt mit Alkohol aus, bis der Rückstand weiss geworden ist. Die Alkohollösungen sind braun, und werden nach dem Erkalten, wobei sich gewöhnlich ein wenig schwefelsaures Albumin absetzt, filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, von dem gefällten schwefelsauren Ammoniak, welches gewöhnlich mit ein wenig Albumin vermischt ist

*) Lecanu fügt in einer Note hinzu, dass man neben dem Fibrin das Albumin grösstentheils mit Bleiessig erst ausfällen kann, um darauf ein um soviel geringeres Volum vom Niederschlag mit Schwefelsäure zur Bearbeitung zu bekommen. Aber dies führt die Unbequemlichkeit von mehreren Filtrationen mit sich, die erste zur Entfernung des Bleiniederschlags mit Albumin, dann, nach Ausfällung des Bleioxyds mit schwefelsaurem Natron, muss das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt werden, und am Ende der Niederschlag mit Schwefelsäure.

Digitized by Google

und sich in Gestalt eines Sulfats in der Lösung befand, abfiltrirt, und dann im Wasserbade zur Trockne abdestillirt. Der Rückstand wird nach einander mit Wasser, kaltem Alkohol und Aether behandelt, um alle in diesen löslichen fremden Stoffe zu entfernen, insbesondere schwefelsaures Ammoniak und Fett. Hierauf löst man den Rückstand in flüssigem kaustischem Ammoniak, filtrirt, verdunstet zur Trockne, wäscht mit Wasser, trocknet, und hat so reines Hämatin.

In diesem Zustand besitzt das Hämatin folgende Eigenschaften: Es bildet eine feste dunkelbraune, geruch- und geschmacklose Masse, und hat, wenn es nach der Auflösung in mit Ammoniak vermischtem Alkohol zur Trockne verdunstet worden ist, einen schwarzbräunlichen Metallglanz, nicht unähnlich dem Silbererz, welches Rothgülden genannt wird. Es ist nicht schmelzbar, sondern wird in höherer Temperatur zersetzt, wobei es eine ammoniakalische Flüssigkeit und ein rothes Brandöl liefert, sich dann aufbläht und eine glänzende Kohle zurücklässt, die, zu Asche verbrannt, Eisenoxyd übrig lässt, welches mit Salzsäure eine Lösung gibt, die, nach dem Verdunsten im Wasserbade zur Entfernung der freien Säure und Wiederauflösen in Wasser, keinen Niederschlag mit Oxalsäure gibt, und also keine Kalkerde enthält.

Das Hämatin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, so wohl wasserfreiem als wasserhaltigem, in Aether, Essigäther, und Terpenthinöl, was jedoch nur so zu verstehen ist, dass das coagulirte Hämatin diese Unlöslichkeit besitzt, denn bekanntlich löst es sich in uncoagulirtem Zustande, so

wie es in dem Blut enthalten ist, in Wasser, Alkohol und Aether auf, von welchen beiden letzteren es theilweise coagulirt wird (Vergl. Jahresb. 1838, S. 359). Durch einen geringen Zusatz von Ammoniak wird es in Wasser, Alkohol oder Essigäther löslich. Es verbindet sich mit Alkalien und wird dadurch löslich, aber diese Lösungen bleiben alkalisch reagirend, auch wenn sie mit Hämatin gesättigt worden sind. Diese Verbindungen sind nicht braun, sondern blutroth. Es verbindet sich mit kleinen Mengen Schwefelsäure und Salzsäure, und diese Verbindungen sind braun und in Alkohol löslich, auf welchem Umstand hauptsächlich die Trennung des Hämatins von Albumin beruht. Wasser fällt aus dem Alkohol die aufgelöste Verbindung. Vermischt man eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Albumin in Wasser mit ein wenig Alkohol und tropft diese Flüssigkeit in eine Alkohollösung von schwefelsaurem Hämatin, so fallen beide verbunden in Gestalt von schön rothen Flocken nieder, aus welchen es dann nicht leicht ist, mit ammoniakhaltigem Alkohol den ganzen Gehalt an Hämatin auszuziehen. Durch Behandlung mit Alkalihydrat in der Wärme, z. B. durch anhaltende kochendheisse Verdunstung, erleidet es eine Veränderung, bei der es seine rothe oder rothbraune Farbe verliert und sich ins Grüne zieht, und seine Verbindung mit Ammoniak ist dann nicht mehr löslich in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es nicht auf, sie zieht ein wenig Eisen aus und verwandelt es in eine schwarze Substanz, die noch Eisen enthält, aber weder durch Schwefelsäure noch Ammoniak in Alkohol löslich gemacht

Digitized by Google

werden kann. Mit 6 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure ziehen daraus ebenfalls ein wenig Eisen aus und versetzen es in eine andere Modification, die in Alkohol und Aether in geringem Grade mit rother Farbe löslich ist. Lecanu erklärt, dass der von Sanson (Jahresb. 1837, S. 373) dargestellte Farbstoff nichts anderes als diese Modification gewesen sei. Von concentrirter kalter Salpetersäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst, es fängt aber bald an unter Entwickelung von rothen Dämpfen zersetzt zu werden. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es gänzlich zersetzt. Die zur Trockne verdunstete Lösung hinterlässt einen Rückstand, der vollkommen in Wasser löslich und eisenhaltig ist, aber keine Spur von Schwefelsäure oder Phosphorsäure erkennen lässt; man kann nicht einmal, wenn das Eisenoxyd, mit Ammoniak gefällt, durch Schwefelammonium in Schwefeleisen verwandelt wird, in der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem darin das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium zersetzt worden ist, eine Spur von Schwefelsäure oder Phosphorsäure entdecken. Dasselbe ist der Fall, wenn man das Hämatin mit Salpeter verbrennt, woraus erhellet, dass das Hämatin weder Schwefel noch Phosphor enthält.

Schlämmt man Pulver von Hämatin in Wasser auf und leitet Chlorgas hinein, so verwandelt sich das Hämatin in einen weissen, flockigen, in der sauren Flüssigkeit unlöslichen, aber in Alkohol löslichen Körper. Die saure Flüssigkeit enthält Eisenchlorid. — Lecanu hat diesen Umstand nicht benutzt; zu einer genaueren Kennt-

niss der Natur des Farbstoffs zu gelangen. Es sieht aus, als würde durch das Chlor die mit dem organischen Oxyde im Hämatin verbundene Eisenverbindung zerstört und durch Salzsäure ersetzt, wodurch man einen Weg offen hat, das organische Oxyd zu bekommen und zu untersuchen welches wahrscheinlich identisch, oder wenig verschieden von dem ist, welches, wie wir gesehen haben, in Verbindungen mit Schwefel, Phosphor und Knochenerde das Fibrin und Albumin ausmacht. Vielleicht gibt auch der Inhalt der sauren, eisenhaltigen Flüssigkeit Gelegenheit, die Beschaffenheit der in dem Hämatin ursprünglich enthaltenen Eisenverbindung zu erforschen.

Vermischt man Hämatin mit schwefelsaurem Natron und behandelt es dann mit wasserhaltigem Alkohol von 0,9 specif. Gewicht, so löst sich das Hämatin auf und der Alkohol färbt sich roth. Wasser löst dagegen nur das Salz auf und lässt das Hämatin zurück. Lecanu glaubt, dass das Hämatin dabei durch das Salz löslich gemacht werde. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass das Hämatin sich einer kleinen Menge von Natron bemächtigt und in Verbindung damit löslich wird, mit Zurücklassung einer geringen Menge von saurem Salz, welches in Alkohol unlöslich ist.

Lecanu hat von den Bestandtheilen des Hämatins nur die Menge des Eisens bestimmt. Aus dem Hämatin von Menschenblut von 4 verschiedenen Individuen erhielt er 10 Procent Eisenoxyd, 6,934 Procent metallischen Eisens entsprechend. Das Hämatin von Ochsenblut gab 12,67 bis 12,85 und von Hühnerblut 8,34 Procent. Im Uebrigen fand er, dass das Hämatin aus dem Blut von al-

Digitized by Google

len 4 Thierklassen mit rothem Blute dieselben Eigenschaften besitzt und dieselbe chemische Verbindung zu sein scheint. In Betreff des Verbindungs-Zustandes des Eisens in dem Hämatin tritt er der Meinung Derer bei, welche annehmen, dass das Eisen nicht oxydirt, sondern metallisch in dem Blute enthalten sei.

Diese Vermuthung, die auch von mir ausgesprochen worden ist, dürfte jedoch jetzt in so weit zu modificiren sein, dass das Eisen gewiss nicht als Metall in das Hämatin eingeht, auf gleiche Weise wie Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, sondern dass ein aus diesen bestehendes organisches Oxyd verbunden ist mit dem Eisen in einer seiner rothen, dem Eisenoxyd oder Eisenchlorid proportional zusammengesetzten, Verbindungen mit nicht oxydirten, elektronegativen Körpern, z. B. mit Eisencyanid oder vielleicht auch einem anderen, noch unbekannten aber damit analogen Körper.

Was nun den Farbstoff des Bluts betrifft, so wie ich ihn beschrieben habe, so ist er nicht derselbe, wie Lecanu ihn hier dargestellt hat, denn nach meinen Versuchen enthält er Natron, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalkerde und Eisenoxyd, und zwar von dem letzteren nicht mehr als ½ Procent vom Gewicht des Farbstoffs entspricht. Dies ist so zu verstehen, dass das, was ich untersucht habe, der Inhalt der rothen Kügelchen in dem Coagulum des Bluts gewesen ist, nachdem alles Serum daraus theils abgetropft, theils durch Einsaugen in Löschpapier entfernt und das Fibrin durch Auflösung des Farbstoffs in Wasser abgeschieden worden war. Dies zeigt, dass die rothen Kügelchen eine Verbindung von Hä-

matin und Albumin sind, deren chemische Trennung Lecanu glückte, so dass der färbende Bestandtheil darin kein Eiweiss mehr enthielt. Nach meinen Versuchen enthält die Substanz der Blutkügelchen nur $1/2$ Procent Eisenoxyd, entsprechend 5 Procent reinen Hämatins, so dass also in dem von mir untersuchten Farbstoff 95 Procent Albumin enthalten waren. — Es bleibt nun noch die nähere Untersuchung der rothen Substanz übrig, welche nach Hünefeld durch reinen Aether aus dem Blute aufgelöst wird, ob sie reines Hämatin ist, oder aus einer Verbindung von Hämatin mit Albumin besteht. Diese Angabe von Hünefeld war Lecanu unbekannt.

Lecanu hat durch verschiedene Versuche gezeigt, dass die Blutkügelchen weit mehr Albumin enthalten, als das Hämatin, und bei einem Versuch, bei welchem er eine Portion Blut in 2 gleiche Theile theilte, von denen er den einen anwandte, um durch Coagulirung die Kügelchen abzuscheiden und deren Menge zu bestimmen, und den anderen zur Ausziehung des Hämatingehalts, fand er durch Vergleichung, dass auf 100 Theile der, vermuthlich mit ihrer natürlichen Feuchtigkeit durchdrungenen Kügelchen (worüber nichts angeführt ist) nur 2 Theile Hämatin sind, wobei also der Wassergehalt den Unterschied zwischen der oben angeführten Berechnung der trocknen Blutkügelchen und Lecanu's Resultat erklärt.

Um darzulegen, dass das, was in den Blutkügelchen nicht Hämatin ist, Albumin sei, stellte er folgende Versuche an. Eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Natron in Wasser wurde mit ungefähr $1/8$ ihres Volums venösem Blut ver-

mischt, indem dieses aus der Ader direct in die gelinde bewegte Salzlösung fliessen gelassen wurde. Bekanntlich verhindert schwefelsaures Natron die Coagulirung des Bluts *), und hält das Fibrin aufgelöst zurück. Dadurch erhielt sich das Gemisch ohne zu erstarren, und das Salz verhinderte die Auflösung der Kügelchen, so dass diese während einiger Stunden darin untersanken, 2 Schichten von Flüssigkeiten bildend, von denen die obere klar und durch ein wenig aufgelöstes Hämatin unbedeutend röthlich war, und die untere die zu Boden gesunkenen Kügelchen enthielt, einen blutrothen Niederschlag bildend, der im zurückgeworfenen Licht perlmutterglänzend war und beim Filtriren auf dem Filtrum zurückblieb, während das durchgegangene Liquidum sich als mit der Salzlösung verdünntes Serum zeigte. Lecanu bemerkt, dass man eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit Serum und Eiweiss verdünnen könne, ohne dass in dem Eiweiss eine Trübung entstehe, und dass in dem Serum nur eine äusserst geringe Trübung gebildet werde.

Der zuerst auf einem Filtrum und darauf auf Löschpapier abgetropfte Niederschlag war ein ho-

*) Denis hat angegeben, dass gewaschenes aber noch feuchtes Fibrin, mit einer starken Lösung von einem Salz mit alkalischer Basis, z. B. mit salpetersaurem Kali übergossen, im Verlauf von 24 bis 48 Stunden aufgelöst wird, und eine Flüssigkeit bildet, die dem Eiweiss oder Blutwasser ganz gleich ist und sich wie dieses zu Alkohol, Sublimat, beim Erhitzen bis zu + 74°, u. s. w., verhält; aber sie ist dadurch verschieden, dass das Fibrin durch starke Verdünnung mit Wasser wieder niederfällt (Archives de Médecine, fevrier 1838).

Digitized by Google

nigdickes Magma, welches auswendig hochroth, inwendig dunkelroth war. Wurde er hierauf zuerst mit so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass unlösliche Sulfatę von Albumin und Hämatin entstanden, und diese mit Alkohol geschieden, so blieb farbloses schwefelsaures Albumin zurück, mit den Eigenschaften, die der Verbindung des Serum-Albumins mit Schwefelsäure angehören.

Dass inzwischen bei diesem Versuch das Fibrin theilweise sich mit dem Niederschlag abgesetzt hatte, zeigte sich dadurch, dass der auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag, in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natron wieder aufgeschlämmt, Häutchen von farblosem Fibrin zurückliess.

Lecanu fand, dass der Versuch auch eben so gut mit Kochsalz gelingt, welches jedoch eine viel röthere Auflösung gibt. Mit Zucker und Gummi glückt er nicht. Mit Chlorcalcium dagegen coagulirt die Masse und wird ziegelroth, wahrscheinlich weil das Natronalbuminat das Alkali gegen Kalkerde vertauscht. Die Verbindung mit Wasser vermischt, schwillt zu einer Gelée an.

Ueber den von Sanson beschriebenen blauen Farbstoff (Jahresb. 1837, S. 373) hat Lecanu nichts angeführt.

Er glaubt ferner dargelegt zu haben, dass das Blut freie Oelsäure und freie Margarinsäure enthalte, die ausser Cholesterin und Serolin durch kochenden Alkohol aus getrocknetem Blut ausgezogen werden. Nach Verdunstung der Alkohollösung bis zur Honigdicke nimmt kalter Alkohol das Cholesterin und die beiden Säuren auf und lässt

Serolin zurück. Das Cholesterin wird durch Krystallisation während dem Verdunsten abgeschieden und die Säuren bleiben auf die gewöhnliche Weise trennbar zurück. Diese Bemerkung enthält jedoch nichts Neues. Auch ich habe gezeigt, dass das Blut ein saures Fett enthält; aber ich verbrannte es und fand, dass es eine alkalische Asche zurückliess und dass es also von sauren Salzen der fetten Säuren ausgemacht werde. Lecanu fand jedoch in der nach der Verbrennung zurückbleibenden Kohle kein Alkali. Inzwischen hat Chevreul gezeigt, mit welcher Leichtigkeit die fetten Säuren aus ihren sauren Salzen geschieden werden, so dass aus diesen Versuchen nicht unbedingt der Schluss folgt, dass sich die fetten Säuren ausser aller Verbindung mit einer Basis in dem Blute befänden, wenn dies auch nicht als ganz unwahrscheinlich angesehen werden kann.

Lecanu gibt als mittleres Zahlenresultat von 10 Analysen an, dass das Serum von Menschenblut in 1000 Theilen bestehe aus 909,331 Wasser, 78,013 Albumin und 12,656, bestehend aus phosphorhaltigem Fett, Cholesterin, Serolin, Oelsäure, Margarinsäure, Chlorüren von Kalium, Natrium und Ammonium, kohlensaurem Natron, kohlensaurer Kalkerde und Talkerde, dieselben 3 Basen verbunden mit Phosphorsäure, schwefelsaures Kali, milchsaures Natron, Salze mit fetten, flüchtigen und nicht flüchtigen, Säuren, und endlich ein gelber Farbstoff. Und das Blut besteht aus:

Serum			869,1547
Fibrin			2,9480
Blutkügelchen	Hämatin	2,2700	127,8973
	Albumin	125,6273	
			1000,0000.

Im Uebrigen enthält diese Arbeit einen ausführlichen Abriss von allen Arbeiten über das Blut nach verschiedenem Alter, Geschlecht, Krankheiten, Diät, u. s. w., wodurch sie für den von grossem Werth wird, welcher sich mit dem chemischen Studium des Blutes beschäftigen will.

Eiweiss mit kohlensaurem Alkali.

Bird*) hat seine im vorigen Jahresbericht, S. 360, erwähnten Untersuchungen über das Albumin fortgesetzt. Er hat gefunden, dass das Albumin im Serum nicht so mit Alkali gesättigt ist, dass es nicht noch Kohlensäure aus kohlensaurem Natron austreiben könnte. Als er Blutwasser mit kohlensaurem Natron vermischte und bis zum Kochen erhitzte, entwickelte sich Kohlensäuregas. Dies findet nicht eher statt, als bis die Flüssigkeit dem Kochen nahe kommt, und fährt dann eine Weile ziemlich stark fort, hört dann auf, ohne dass bei weiter fortgesetztem Kochen mehr Kohlensäure entwickelt wird. Die Kohlensäure wurde in Kalkwasser aufgefangen und brachte darin kohlensaure Kalkerde hervor. Dabei zeigte es sich, dass diese Zersetzung nicht stattfindet, wenn die Flüssigkeit keinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron enthält und es glückte nicht, durch die Verwandtschaft des Albumins alle Kohlensäure aus einer geringeren Menge davon, als genau zur Sättigung hinreichte, auszutreiben. Dabei fand der sonderbare Umstand statt, dass aus kohlensaurem Kali die Kohlensäure nicht ausgetrieben werden konnte, wiewohl das zugesetzte Alkali die Coagulirung des Eiweisses beim Kochen verhinderte.

*) L. and. E. Phil. Mag. X, 84.

Magnus *) hat Versuche über das Verhalten der Luft zum Blut angestellt, und dadurch unsere Begriffe über den Vorgang beim Athmen verändert. Auf den Grund von Versuchen hatten wir angenommen, dass die Veränderung des Bluts bei dem Athmen darauf beruhe, dass eine Portion Kohlenstoff aus dem Blute zu Kohlensäure oxydirt werde auf Kosten des Sauerstoffs der eingeathmeten Luft, denn selten hatte man gefunden, dass Sauerstoff aus der Luft anders verschwunden war, als dadurch, dass er sich in Kohlensäure verwandelt hatte. Durch die Entdeckung, dass die Farbe des venösen Bluts durch Salze in die des arteriellen umgeändert wird, erlitt diese Ansicht einen Widerspruch, da es sich zeigte, dass die Farbenveränderung ohne den Verlust von Kohlenstoff vor sich geht. Die Versuche von Magnus haben uns nun vollkommen von diesem Irrthum zurückgeführt, sie haben gezeigt, dass der Einfluss der Luft auf das Blut vollkommen analog ist mit dem der Luft auf Flüssigkeiten im Allgemeinen, welche gegen Bestandtheile der Luft die Gase auswechseln, welche sie vorher aufgelöst enthielten, und dass das Blut, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, Kohlensäuregas gegen Sauerstoffgas auswechselt und dieses aufnimmt.

Verhalten des Bluts zur Luft bei dem Athmen.

Bekanntlich hatte man auf den Grund von Versuchen angenommen, dass das Blut keine Kohlensäure enthalte, weil es selten geglückt war, durch Kochen oder Auspumpen mit Sicherheit Kohlensäuregas daraus zu erhalten, und man das,

*) Poggend. Ann. LX, 583.

Digitized by Google

was bei einigen Versuchen erhalten wurde, dem zweifach kohlensauren Natron zuschrieb, dessen Gegenwart im Blut, gewiss mit Unrecht, einige Chemiker annahmen, dessen eiweissartige Bestandtheile nicht mit dem Alkaligehalt des Bluts verbunden angenommen wurden. Magnus suchte nun zuerst zu zeigen, dass Kohlensäuregas in dem Blute wirklich enthalten ist, und dies geschah auf die Weise, dass er das Blut aus der Ader direct in das Gefäss fliessen liess, in welchem der Versuch gemacht werden sollte. Das Gefäss wurde luftdicht verschlossen und geschüttelt, bis sich das Fibrin daraus abgesetzt hatte, darauf ein Strom von kohlensäurefreiem Wasserstoffgas, Stickgas oder atmosphärischer Luft durch das Blut geleitet; das hinzugekommene Gas wechselte sich nun allmälig gegen das Kohlensäuregas aus, so dass der Ueberschuss von hineingeleitetem Gas Kohlensäure enthielt. Die visköse Beschaffenheit des Bluts und die geringe Berührungsfläche mit dem Blute bewirkt, dass die Auswechselung sehr langsam vor sich geht, und selbst nach 24 Stunden ist noch nicht das ganze Quantum von Kohlensäuregas weggeführt, so dass es auf diese Weise nicht möglich ist, genau zu bestimmen, wie viel Kohlensäuregas in dem Blute enthalten ist. Inzwischen fand Magnus darin $1/5$ bis $1/3$ vom Volum des Bluts.

Um darzulegen, dass das Blut bei dem Athmen wirklich Sauerstoffgas aufnimmt und also Sauerstoffgas enthält, stellte Magnus den Versuch so an, dass er die Luft aus dem Blute im luftleeren Raume auszog und sie über Quecksilber in einem eignen vortrefflich eingerichteten Appa-

Digitized by Google

rate auffing. Dabei bekam er ein Gas, welches aus Kohlensäuregas, Sauerstoffgas und Stickgas bestand, von verschiedenen Blutportionen in etwas variirenden Verhältnissen; aber das Kohlensäuregas betrug etwa die Hälfte von dem Volumen des Gases, und das Sauerstoffgas zwischen 1 und 3 Procent von dem Volum des Blutes. Bei diesen Versuchen fand er, dass sowohl venöses als arterielles Blut Kohlensäuregas und Sauerstoffgas enthalten, in solchem Verhältniss, dass das Volum des Sauerstoffgases in dem arteriellen Blute $1/3$ bis $1/2$ und in dem venösen Blute nur $1/5$ bis $1/4$ von dem des Kohlensäuregases beträgt. Diese Versuche scheinen also darzulegen, dass die Bildung des Kohlensäuregases erst bei dem Kreislauf des Bluts im Körper erfolgt, und nicht durch eine Art Oxydationsprocess in den Lungen.

Flüssigkeit der serösen Häute.

Tennant*) und Quevenne**) haben die Flüssigkeiten aus den mit serösen Häuten bekleideten Höhlungen untersucht. Ihre Analysen stimmen mit den früher publicirten überein. Quevenne fand in einem Fall eine Flüssigkeit aus der Pleura, die alle Eigenschaften der Lymphe besass und Fibrin enthielt und ausserhalb des Körpers freiwillig coagulirte. Sie war also von derselben Natur, wie die, welche sich bei Inflammationen mit Verwachsungen ergiesst. Die Quantität ihrer übrigen Bestandtheile stimmte ebenfalls mit der der Lymphe überein, und übertraf bedeutend das in serösen Flüssigkeiten gewöhnliche Verhältniss.

---

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 391.

**) Journ. de Pharm. XXIII, 551.

Digitized by Google

Milchiger Harn. **Lutrand** *) hat einen Harn untersucht, welcher beim Ausleeren milchig war, und in der Ruhe ein Sediment absetzte, welches die Flüssigkeit zur Hälfte anfüllte. Dieses Sediment, durch Filtration abgeschieden, besass alle Eigenschaften des coagulirten Käsestoffs. Der filtrirte Harn reagirte ein wenig auf aufgelöstes Albumin, es wurde aber darin kein Harnstoff gefunden.

Harn nach Magenkrampf. **L. Gmelin** **) hat einen nach Magenkrampf gelassenen Harn untersucht. Er war klar aber bräunlicher wie gewöhnlich. Er enthielt den braunen Farbstoff der Galle aufgelöst, der mit einer kleinen Portion Salzsäure ausgefällt werden konnte. Mit mehr Säure wurde er wieder aufgelöst und kein Niederschlag gebildet. Das Gefällte wurde als Gallenfarbstoff erkannt durch seine Eigenschaft, in Kali sich mit einer dunkelbraunen Farbe zu lösen und durch zugesetzte Salpetersäure schön roth zu werden. Dabei fand nicht der gewöhnliche Farbenwechsel von Grün und Blau in Roth statt, was aber nach **Gmelin**'s Beobachtung öfters bei dem Gallenfarbstoff, nachdem er in den Harn übergegangen, der Fall ist. — Dieser Harn nahm durch viele hinzugefügte Salpetersäure eine rothe Farbe an, durch wenig Salpetersäure wurde der braune Stoff ausgefällt, aber er nahm, nach Auflösung in Kali und neuem Zusatz von Salpetersäure, keine eben so schön rothe Farbe an, wie der zuerst mit Salzsäure ausgefällte. Uebrigens setzte dieser Harn nach einigen Stunden Ruhe das gewöhnliche rothe Sediment ab.

---

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. VIII, 379.

**) Poggend. Ann. XLII, 458.

Digitized by Google

Vogel *) hat den Harn von Cholerakranken untersucht. Am ersten Tage der Krankheit fand er darin Gallenfarbstoff, welcher jedoch hier durch Salpetersäure zuerst grün und dann roth gefärbt wurde. Darauf fand sich darin kein Kalksalz, kein Magnesiasalz, sehr wenig Chlorkalium oder Chlornatrium, mehr schwefelsaure Salze wie gewöhnlich, und reichlich Phosphorsäure und Milchsäure. — Durch Aufkochen coagulirte er schwach und setzte ein wenig Albumin ab. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gab er einen hellgrauen Niederschlag, der sich bald schwärzte, was von Albumin und dessen Schwefelgehalt herrührt. In den folgenden Tagen war der Gallenfarbstoff verschwunden, so wie auch das Albumin, aber es fand sich nun wieder Kalksalz, Kochsalz, u.s.w.

Harn von Cholerakranken.

In den Annalen der Heilkunde wird angeführt, dass in mehreren Fällen, wo die Bildung und Ausleerung des Harns verhindert war, sich eine dem Harn analoge Flüssigkeit an anderen Stellen angesammelt hatte, z. B. in den Gehirnkammern, in dem Sack der Pleura, im Zellgewebe, im Magen, wo sie dann durch Erbrechen lange Zeit die gewöhnliche Harnabsonderung ersetzen konnte. Nysten **) hatte kürzlich Gelegenheit einige Fälle der letzteren Art zu untersuchen, und durch eine mit Barruel d. Aelt. gemeinschaftlich angestellte Analyse in dem Ausgebrochenen Harnstoff, Harnsäure, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde und andere im Harn gewöhnliche Salze gefunden. Auch in den von ihnen untersuchten hydropischen

Harnstoff in ausgebrochenen Flüssigkeiten.

*) Journ. für pract. Chemie, X, 281.

**) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 257.

Digitized by Google

Flüssigkeiten fanden sie Harnstoff und Harnsäure. (Vergl. Jahresb. 1838, S. 375).

Harnsäure und harnige Säure.

Der von Alex. Marcet entdeckte Bestandtheil einiger Harnsteine, welcher von ihm Xanthic Oxide genannt wurde, ist von Liebig und Wöhler*) genauer untersucht worden. Sie haben im Ganzen Marcet's Angaben bestätigt, aber noch mehrere wichtige Thatsachen hinzugefügt, woraus erhellet, dass er eine, wiewohl schwache Säure ist, die dasselbe Radical wie die Harnsäure hat, aber 1 Atom Sauerstoff weniger enthält und deswegen am richtigsten *harnige Säure* genannt werden muss. L. und W. nennen sie *Harnoxyd*. Um sie von den anderen Thierstoffen, womit sie in dem Harnconcrement begleitet sein kann, rein abzuscheiden, wird dieses, fein pulverisirt, in Kalihydrat aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Lösung ist dunkel braungelb mit einem Stich ins Grüne, ungefähr so wie Galle. Leitet man dann Kohlensäuregas bis zur völligen Sättigung des Alkalis zu Bicarbonat hinein, so fällt die harnige Säure in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, welches kalifrei ist, nach dem Waschen und Trocknen harte, gelbliche Klumpen bildet und durch Reiben Wachsglanz annimmt. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Harnsäure, die beim Ausfällen mit Kohlensäuregas zweifach harnsaures Kali absetzt, von dem in der Lösung noch bedeutend zurückbleibt. Die harnige Säure löst sich im Ammoniak leichter, als die Harnsäure, und setzt beim Verdunsten eine blättrige Masse ab, die noch Ammoniak

*) Poggend. Ann. XXXI, 393.

enthält. Ihre Lösung in Kalihydrat wird nicht durch Salmiak gefällt, wie die der Harnsäure; erst bei dem Verdunsten setzt sich die harnige Säure pulverförmig ab.

Von Salpetersäure wird sie ohne Gasentwickelung aufgelöst und schwieriger als die Harnsäure. Nach der Verdunstung bleibt eine noch nicht untersuchte, citronengelbe Masse. Diese löst sich in Kali mit rothbrauner Farbe und wird daraus durch Salmiak gelb gefällt. Vermischt man die Kalilösung mit unterchlorigsaurem Natron, so entwickelt sich Stickgas und die Farbe verändert sich aus dem Braunen durch Blau ins Gelbe und verschwindet zuletzt ganz.

Die harnige Säure löst sich mit gelblicher Farbe in concentrirter Schwefelsäure; sie wird daraus nicht durch Wasser gefällt, wodurch sie sich ebenfalls von der Harnsäure unterscheidet, die wieder gefällt wird. Sie ist wenig oder nicht löslich in Salzsäure und Oxalsäure, wodurch sie sich von dem Cystin unterscheidet. Bei der trocknen Destillation gibt sie keinen Harnstoff, aber viel Blausäure und eine Flüssigkeit, die der ähnlich ist, welche bei der trocknen Destillation von Horn erhalten wird.

Sie ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	39,28	5	39,86
Wasserstoff	2,95	4	2,60
Stickstoff	36,35	4	36,72
Sauerstoff	21,42	2	20,82.

Ihre Zusammensetzungsformel ist $C^5H^4N^4 + 2O$. Die Zusammensetzungsformel der Harn-

säure ist $= C^5H^4N^4 + 3O$ *). Sie verhalten sich also ganz so, wie z. B. schweflige Säure und Schwefelsäure. Es muss jedoch bemerkt werden, dass, wenn der analysirte Körper, wie es möglich ist, eine wasserhaltige Säure wäre, die Ansicht wegfällt.

Zersetzung der Harnsäure durch oxydirende Reagentien.

Wöhler und Liebig **) haben eine Arbeit über die Metamorphosen der Harnsäure durch den Einfluss oxydirender Reagentien herausgegeben, die von noch höherem Interesse geworden ist, als ihre Arbeit über das Bittermandelöl.

Der Reichthum an neu entdeckten und analysirten Körpern darin ist ohne Beispiel. Ein grosser Theil der Arbeit gehört zwar einem späteren Datum an, als hier umfasst werden müsste, aber die Darstellung des Ganzen im Zusammenhange ist von zu grosser Wichtigkeit, als dass nicht dieser Anachronismus zu entschuldigen und sogar nothwendig wäre.

Die Arbeit zerfällt in die Zersetzung der Harnsäure 1) durch Bleisuperoxyd und 2) durch Salpetersäure.

1. *Durch Bleisuperoxyd.*

Wird pulverförmige Harnsäure mit Wasser bis nahe zum Kochen erhitzt und fein pulverisirtes braunes Bleioxyd in kleinen Portionen eingemischt,

---

*) Gewöhnlich nimmt man an, dass das Atom der Harnsäure die doppelte Anzahl von einfachen Atomen enthalte, was sich auf die Neigung derselben gründet, zweifach harnsaure Salze zu bilden. Ich erinnere hier an ein gleiches Verhältniss mit der Borsäure und mehreren anderen schwachen Säuren.

**) Poggend. Ann. XXXI, 561, und Ann. der Pharmacie, XXVI, 241.

so verschwindet unter Entwickelung von Kohlensäuregas die Farbe des Oxyds, und die Masse verdickt sich durch einen weissen, neugebildeten Niederschlag, der es nöthig macht, dass mitunter Wasser zugesetzt wird. Man fährt mit dem Einmischen des braunen Bleioxyds fort, bis dessen unverändert bleibende Farbe ausweist, dass es in einem kleinen Ueberschuss hinzugekommen ist. Darauf wird die Flüssigkeit siedend heiss filtrirt und das auf dem Filtrum Zurückgebliebene einige Male mit kochenden Wasser gewaschen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiessen daraus eine Menge Krystalle an, die glänzend und farblos oder schwach gelblich sind, und von welchen nach der Concentrirung der Flüssigkeit noch etwas mehr erhalten wird. Diese Krystalle sind *Allantoissäure*.

Die übrig bleibende Flüssigkeit setzt nach weiterer Concentrirung Krystalle von Harnstoff ab, die durch Auflösen in Alkohol von einem geringen Rückhalt an Allantoissäure gereinigt werden. — Der weisse Niederschlag, in welchen das Bleisuperoxyd verwandelt wird, ist oxalsaures Bleioxyd. Weiter ist hierbei nichts gebildet worden.

Den Namen Allantoissäure haben sie in *Allantoin* umgeändert aus dem Grunde, weil es, wiewohl mit einigen Basen verbindbar, doch nicht stärker elektronegativ ist, als z. B. Stärke oder Gummi, die gleichwohl nicht Säuren genannt werden. Durch Vergleichung mit dem Körper, welcher aus der Allantoisflüssigkeit von Kühen erhalten war, setzten sie es ausser allen Zweifel, dass es damit in Betreff der Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen identisch ist. Allantoin.

Das Allantoin besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet klare farblose Prismen, deren Grundform ein Rhomboëder ist. Sie sind sehr hart, mit glänzenden Flächen, sind 3 Linien lang und ½ bis 1 Linie dick. Es ist geschmacklos und reagirt nicht auf Lackmus. 1 Theil davon bedarf bei $+20^0$ 160 Theile Wasser zur Auflösung. Von kochendem Wasser wird es jedoch leichter aufgelöst und es schiesst daraus beim Erkalten an. Die Hydrate der Alkalien und Erden verwandeln es in der Wärme in Ammoniak und Oxalsäure. Dasselbe geschieht mittelst Schwefelsäure, die das Ammoniak aufnimmt und die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt.

Das krystallisirte Allantoin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,61	8	30,66
Wasserstoff	3,83	12	3,75
Stickstoff	35,44	8	35,50
Sauerstoff	30,12	6	30,08.

Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht so beschaffen, wie dies auszuweisen scheint. Vermischt man eine gesättigte, heisse Auflösung von Allantoin mit salpetersaurem Silberoxyd und setzt verdünntes kaustisches Ammoniak tropfenweise hinzu, so lange noch ein Niederschlag gebildet wird, so fällt Allantoinsilberoxyd nieder in Gestalt eines weissen Pulvers, welches aus $\dot{A}g + C^8N^8H^{10}O^5$ besteht und zeigt, dass die richtige Formel $C^8N^8H^{10}O^5 + \dot{H}$ ist, in welcher das Wasser gegen Silberoxyd vertauscht und, wenn man die Silberverbindung mit einer verdünnten passenden Säure behandelt, darin wieder ersetzt

Digitized by Google

wird. Die Formel für das Allantoin ist also $=2C^4N^4H^5+5O$. Es gehört zu der zahlreichen Klasse von organischen Oxyden, die 2 Atome Radical und 5 Atome Sauerstoff enthalten.

Wenn man den Namen der ternären Radicale die gemeinschaftliche Endigung *en* gibt, so kann dieses Radical, $=C^4N^4H^5$, *Allantoën* genannt werden.

Nachdem nun die Zusammensetzung des Allantoins gegeben ist, können wir uns über den Verlauf der Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd eine Vorstellung machen, nach folgender Aufstellung:

4 At. Harnsäure . . .	$=20C+16N+16H+12O$
4 At. Bleisuperoxyd . .	$=\qquad+8O+4Pb.$
6 At. Wasser	$=\qquad+12H+6O$
	$=20C+16N+28H+26O+4Pb.$

Sie bilden:

1 At. Allantoinhydrat . .	$=8C+8N+12H+6O$
2 At. Harnstoff	$=4C+8N+16H+4O$
4 At. oxalsaures Bleioxyd	$=8C\qquad+16O+4Pb.$
	$=20C+16N+28H+26O+4Pb.$

In dieser Uebersicht fehlt die bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd sich entwickelnde Kohlensäure. Wöhler und Liebig erklären dieselbe für ein Nebenproduct, entstehend aus der Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds auf Kosten des Bleisuperoxyds, wobei kohlensaures Bleioxyd entsteht, welches der Ueberschuss der Harnsäure zersetzt.

Nach dem obigen Schema haben die Verf. die Zersetzungsweise nicht versinnlicht, sondern nach einem andern, welches eine geringere Anzahl von Atomen voraussetzt. Sie nehmen an, dass das

Digitized by Google

Atom der Harnsäure $= C^{10}N^8H^8 + 6O$ sei und dass sie eigentlich zusammengesetzt sei aus 1 Atom Harnstoff und 2 Atomen eines Körpers, der aus $C^2N^2 + 2\dot{C}$ besteht (analog dem Chlorkohlenoxyd, in welchem das Chlor durch Cyan ersetzt wäre) *), nach folgendem Schema:

1 At. Harnstoff	. . .	$= 2C + 4N + 8H + 2O$
2 At. Cyankohlenoxyd		$= 8C + 4N \qquad + 4O$
1 At. Harnsäure	. . .	$= 10C + 8N + 8H + 6O.$

Bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds wird das Cyankohlenoxyd zersetzt in 2 Atome Oxalsäure und 4 Atome Cyan, welches sich 3 Atome Wasser assimilirt und 1 Atom Allantoin $= C^4N^4H^6O^3$ bildet. Der Harnstoff wird dann frei. Diese Darstellung ist gewiss sehr sinnreich, aber 1) weist das Allantoinsilberoxyd aus, dass das Allantoin ein doppelt so grosses Atomgewicht hat, als für die nun angeführte Formel angegeben wird, und 2) scheint mir die Zeit vorüber zu sein, wo die Wissenschaft aus der Annahme einigen Gewinn ziehen kann, dass man wohl characterisirte organische Oxyde auf diese Weise zusammen gesetzt betrachtet. Wir haben aufgehört die Acetylsäure aus Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd, das Aethyloxyd aus Kohlenwasserstoff und Wasser bestehend zu betrachten, und es dürfte hohe Zeit

*) Betrachtet man diesen Körper für sich mit der Annahme, dass er nicht gänzlich eine imaginäre Verbindung sei, für welche er gegenwärtig noch zu nehmen ist, so ist er entweder $\ddot{C} + C\bar{C}\bar{N}$, worin jedoch die Cyanverbindung mit Kohlensäure nicht proportional ist, oder auch $2\ddot{\bar{C}} + \bar{C}$ ($\bar{C}^3\bar{N}^3$), was in allen Theilen der Zusammensetzung des Chlorbenzoyls, chromsauren Chromsuperchlorids, u. s. w. entspricht.

sein, mit der Anwendung von Vorstellungsweisen zu beginnen, die den allgemeinen theoretischen Ansichten, denen wir den Vorzug geben zu müssen glauben, consequenter sind, wie sehr auch andere Vorstellungsweisen in gewissen Fällen dazu dienen können, dem Gedächtniss zu Hülfe zu kommen.

Ternäre oder stickstoffhaltige Radicale setzen sich ausserordentlich leicht um. Entweder ändert sich nur der Wasserstoffgehalt, während Kohlenstoff und Stickstoff unverändert bleiben, und dann entsteht nur ein anderes Radical mit verändertem Wasserstoffgehalt, oder es ändert sich zugleich auch das relative Verhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff, in welchem Fall gewöhnlich Oxyde von mehreren neuen Radicalen entstehen. Das letztere ist bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd der Fall. Das Radical der Harnsäure enthält C^5N^4, 4 Atome davon $= C^{20}N^{16}$ erzeugen nicht weniger als 3 neue Radicale, nämlich das der Oxalsäure $=$ €, das des Allantoins $= C^8N^8H^{10}$ und das des Harnstoffs $= C^2N^4H^8$, zu deren Hervorbringung im oxydirten Zustande die Bestandtheile des Wassers verbraucht und gebunden werden, nicht aber als Wasser, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff. In dieser Leichtigkeit, womit sich Oxyde von ternären Radicalen durch sehr schwache chemische Kräfte oder durch katalytische Einflüsse umsetzen, dürften wir das so lange verborgen gebliebene Princip für einen grossen Theil von chemischen Processen finden, die im lebenden Körper vor sich gehen, bei welchen eine kleine Anzahl der in den circulirenden Flüssigkeiten aufgelösten, gemeinschaft-

Digitized by Google

lichen Grundoxyde binärer und ternärer Radicale auf die bewundernswürdigste Weise in den kleinsten Gefäss-Verzweigungen der Organe in unzählige andere Producte verwandelt wird. — Als ein fernerer Beweis für diese leichte Veränderlichkeit will ich hier an die Galle erinnern, die, nach den ungleichen zur Analyse angewandten Reagentien, so mannigfaltige Producte hervorbringt, von denen vielleicht sehr wenige darin enthalten sind, so lange sie noch Galle ist, und von denen kaum etwas wieder gefunden wird, nachdem sie eine Weile dem Inhalt der Gedärme beigemischt war. — In diesen Ansichten scheint mir die Morgendämmerung für die eigentliche physiologische Chemie zu liegen.

2. Zersetzungs-Producte durch Salpetersäure.

2. *Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure.* Vermischt man trockne Harnsäure mit lauwarmer und sehr verdünnter Salpetersäure, so löst sie sich darin mit Brausen auf, dabei entwickeln sich Kohlensäuregas und Stickgas zu gleichen Volumen und nur sehr wenig Stickoxydgas. Setzt man das Pulver von Harnsäure allmälig hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr darauf wirkt, so bekommt man eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit, die noch sauer ist. Wird sie verdunstet, so entsteht hier und da eine geringe Gasentwickelung und die Flüssigkeit fängt an, eine Zwiebelfarbe anzunehmen. Lässt man sie dann erkalten, so schiessen daraus harte, durchsichtige Krystalle von einem in Wasser schwerlöslichen Körper an, welcher den Namen *Alloxantin* erhalten hat. Nachdem sich dieses daraus abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit beim weiteren Verdunsten röther und saurer, und zuletzt, wenn sie syrupdick ge-

Digitized by Google

worden ist, schiessen daraus beim Erkalten salpetersaures und saures oxalsaures Ammoniak, so wie auch salpetersaurer und oxalsaurer Harnstoff an.

Verhalten dieser Lösung zu Ammoniak. Wenn man die eben erwähnte Lösung, nachdem sie mit Harnsäure gesättigt worden und wieder erkaltet ist, mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt, so bleibt sie farblos und setzt bald gelatinöse Flocken oder auch gelbe oder röthliche, concentrisch gruppirte Nadeln ab. Diese Nadeln sind ein Ammoniaksalz von einer neuen Säure, die *Oxalursäure* genannt worden ist. Wird sie dagegen mit Ammoniak übersättigt, bevor sie erkaltet ist, so nimmt sie sogleich eine purpurrothe Farbe an, die jedoch allmälig wieder verschwindet.

Vermischt man sie aber erst dann mit Ammoniak, nachdem sie durch Verdunstung eine Zwiebelfarbe bekommen hat, so wird sie tief purpurroth. Ist nicht mehr Ammoniak hinzugekommen, als zur genauen Sättigung der Säure oder ein wenig darüber erforderlich ist, so setzt sie allmälig öfters in farrnkrautähnlichen Gruppirungen Krystalle ab, die eine glänzend grüne, den spanischen Fliegen ähnliche Farbe haben, und Prout's purpursaures Ammoniak sind. Gleichzeitig mit diesem wird oft auch ein rothgelbes Pulver abgeschieden, ein neuer Körper, der *Uramil* genannt worden ist.

Ist die Flüssigkeit bei der Vermischung mit Ammoniak sehr heiss und wird das Ammoniak in grossem Ueberschuss hinzugesetzt, so färbt sie sich zwar purpurroth, aber diese Farbe verschwindet wieder, es schiesst kein grünes Salz daraus an, sondern es fällt nach dem Erkalten ein fleisch-

rother Körper nieder, entweder als Pulver oder in krystallinischen Körnern, welcher oxalursaures Ammoniak ist.

Eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak genau gesättigt, wird beim Verdunsten wieder sauer, bei weiterer Verdunstung fängt Kohlensäuregas an sich zu entwickeln, und, nachdem die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade concentrirt worden ist, schiesst daraus oxalursaures Ammoniak an, in Gruppen von schwach gelb gefärbten Nadeln.

Harnsäure mit stärkerer Salpetersäure. Löst man Harnsäure in kalter Salpetersäure von 1,425 specif. Gewicht auf, so entsteht sehr bald ein starkes Aufbrausen, es entwickelt sich ein Gemenge von Kohlensäuregas und salpetriger Säure und, wenn dieses Brausen nachgelassen hat, erstarrrt die Masse zu einem Brei von kleinen durchsichtigen Krystallen. Beim gelinden Erhitzen entwickelt sich unter Brausen reines Stickgas. Das Liquidum enthält salpetersaures Ammoniak und freie Salpetersäure. Die erhaltenen Krystalle sind ein neuer Körper, welcher den Namen *Alloxan* erhalten hat. Die Namen dieser beiden Körper scheinen aus den ersten Silben der Namen Oxalsäure und Allantoin zusammengesetzt zu sein.

Hat man einen grösseren Ueberschuss von Salpetersäure genommen und erhitzt das Gemisch zuletzt bis zum Kochen, so schiessen beim Erkalten andere nadelförmige und lange, oder auch blättrige Krystalle an, die im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit Oxalsäure haben. Sie bilden eine neue Säure, die den Namen *Parabansäure* erhalten hat.

Digitized by Google

Behandelt man die Harnsäure mit einer noch stärkeren Salpetersäure von 1,55 specif. Gewicht, so bekommt man zwar ebenfalls Alloxan, aber ein Theil der Säure verwandelt sich in eine braune oder schwarze und wie verkohlt aussehende Substanz, und es ist dann schwierig, das Alloxan von dieser färbenden Substanz zu scheiden.

Dies ist nun die allgemeine Uebersicht des Verhaltens der Salpetersäure zur Harnsäure, dessen Einzelheiten man fast endlos nennen könnte.

Alloxantin wird das krystallisirende Product aus Harnsäure mit verdünnter lauwarmer Salpetersäure genannt. Man befreit es von der sauren Mutterlauge, wäscht es mit wenigem kalten Wasser, löst es in kochendem Wasser, worauf man es beim Erkalten krystallisirt erhält. Man wiederholt das Umkrystallisiren bis es farblos geworden ist. Die Krystalle verlieren bei $+100^{0}$ nichts an Gewicht. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser, aber löslicher in kochendem, wiewohl die völlige Sättigung der Auflösung sehr langsam vor sich geht. Es besitzt die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, geht aber keine eigenthümliche Verbindungen mit Basen ein, aus dem Grunde, weil es durch die Basen sogleich katalysirt und in neue Verbindungen verwandelt wird. Körper, welche leicht ihren Sauerstoff verlieren, werden dadurch reducirt, während das Alloxantin eine Portion Wasserstoff verliert, dies ist der Fall z. B. mit Silbersalzen und seleniger Säure, aus denen Silber und Selen niederfällt, wobei sich das Alloxantin in Alloxan verwandelt. *) Alloxantin.

*) Dieser Körper ist gleichzeitig mit Wöhler und Lie-

Eine Auflösung von Alloxantin gibt mit Barytwasser einen dicken und schön veilchenblauen Niederschlag, der beim Kochen erst weiss wird und sich dann auflöst. Einer mit Ammoniakgas gemischten Luft ausgesetzt färbt sich das Alloxantin roth. Eine heisse Auflösung von Alloxantin in Wasser färbt sich beim Versetzen mit Ammoniak purpurroth, aber die Farbe verschwindet wieder nach einer Weile, nachdem die Lösung erkaltet ist. Wird die Alloxantinlösung vor dem Zusatz von Ammoniak mit Salpetersäure vermischt, so entstehen alle die Erscheinungen, welche bei der Behandlung der Harnsäure mit verdünnter, lauwarmer Salpetersäure erwähnt worden sind, z. B. die Purpurfarbe, die Bildung des grünen, glänzenden Salzes, u. s. w., wovon also das Alloxantin die Ursache ist.

Zu bemerken ist, dass man bei der Behandlung des Alloxantins mit Wasser und Umkrystal-

---

big auch von Fritzsche (Bulletin Scient. de St. Pétersbourg, № 78) entdeckt worden, der ihn *Uroxin* genannt hat. Er gibt davon dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung an, wie Wöhler und Liebig. Er warnt, bei den Umkrystallisirungen wärmeres Wasser als von + 50° anzuwenden, weil der neue Körper durch Kochen verändert werde. Er bereitete ihn auf die Weise, dass er Harnsäure mit dem doppelten Gewicht Wasser kochte und während dessen die Salpetersäure tropfenweise zusetzte, bis am Ende die Harnsäure fast aufgelöst war, worauf das Kochen noch etwas fortgesetzt wurde. Einige Zeit nach dem Erkalten schoss das Alloxantin an, mehr wurde durch Verdunsten der Mutterlauge erhalten, zusammen 10 Procent vom Gewicht der Harnsäure. Eine Lösung von Alloxantin in Wasser, lange aufbewahrt, veränderte sich allmälig.

lisirung immer ein wenig Oxalursäure in der rückständigen Mutterlauge bekommt.

Das Alloxantin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	30,339	4	8	30,16
Stickstoff	17,669	2	4	17,46
Wasserstoff	3,200	5	10	3,06
Sauerstoff	48,792	5	10	49,32.

Seine Zusammensetzungsformel ist also $= C^4N^2H^5 + 5O$; und sein Atomgewicht $= 1013,975$. Liebig und Wöhler rechnen es doppelt so gross. Bei einem organischen Körper, der durch so geringe Ursachen in andere zersetzt wird, ist es schwierig zu sagen, ob er aus einem einzigen Oxyd, oder aus einer Verbindung von zweien besteht. Vielleicht besteht er aus 2 Oxyden, wovon das Radical des einen stickstoffhaltig und das des anderen nicht stickstoffhaltig ist, in welchem Fall die Summe der Sauerstoffatome von beiden 10 ausmachen könnte; mit Sicherheit kann die Frage nicht entschieden werden. Wenn aber 1 Atom Alloxantin durch Verlust von 1 Atom Wasserstoff auf die weiter unten anzuführende Weise in 1 Atom Alloxan verwandelt wird, und durch Aufnahme von noch 1 Atom Wasserstoff noch einen anderen Körper bildet, so liegt einige Wahrscheinlichkeit in der Vermuthung, dass auch das Alloxantin aus einem einzigen Oxyd bestehe. Am Schluss dieser Darstellung komme ich übrigens auf Wöhler's und Liebig's Vorstellungsart von seiner Zusammensetzung wieder zurück.

Die Bildung des Alloxantins und Harnstoffs aus Harnsäure auf Kosten der Salpetersäure wird

Digitized by Google

von ihnen auf folgende Weise erklärt: Wenn man zu

	2 At. Harnsäure	$= 10C + 8N + 8H + 6O$
fügt	5 At. Wasser	$= 10H + 5O$
und	1 At. Sauerstoff	$= O$
	so erhält man	$= 10C + 8N + 18H + 12O.$
Aber	1 At. Harnstoff	$= 2C + 4N + 8H + 2O$
und	2 At. Alloxantin	$= 8C + 4N + 10H + 10O,$
	geben ebenfalls	$= 10C + 8N + 18H + 12O.$

Folglich kommen hinzu 5 Atome Wasser und 1 Atom Sauerstoff aus der Salpetersäure, die sich in $\dddot{N}$ verwandelt, welche von dem gegenwärtigen Wasser sogleich in Salpetersäure und salpetrige Säure verwandelt wird. Die Hälfte des Harnstoffs wird von dieser salpetrigen Säure in salpetrigsaures Ammoniak und Cyansäure zersetzt. Diese beiden werden zersetzt, das erstere in Stickgas und Wasser und die letztere in Kohlensäure und Ammoniak. Die Kohlensäure und das Stickgas gehen zu gleichen Volumen weg, und das Ammoniak so wie auch der Ueberschuss von Harnstoff bleiben mit der Salpetersäure verbunden zurück.

Diese Erklärung, wiewohl sie wahrscheinlich richtig ist, scheint doch nicht richtig ausgedrückt zu sein; denn in einer Auflösung, in der Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden ist, wird salpetersaurer Harnstoff gebildet und nicht salpetrige Säure, und salpetersaures Ammoniak und nicht salpetrige Säure. Es muss so verstanden werden, dass salpetersaurer Harnstoff und salpetrige Säure sich einander zersetzen in 4 Atome Stickstoff und 2 Atome Kohlensäure, die gleiche Volumina in Gasform ausmachen, und in 1 Doppelatom

Digitized by Google

Ammoniak, welches sich mit der Salpetersäure verbindet. Zur völligen Stütze der theoretischen Erklärung wäre es nützlich gewesen, durch Versuche zu zeigen, dass das Alloxantin der theoretischen Quantität nahe kommend erhalten wird.

Zersetzungsproducte des Alloxantins. 1) *Mit oxydirenden Körpern. Alloxan.* Es entsteht bei der Behandlung des Alloxantins mit oxydirenden Körpern, z. B. mit concentrirter Salpetersäure, seleniger Säure, Silbersalzen, u. s. w. Von 2 Atomen Alloxantin $= C^8N^4H^{10}O^{10}$ gehen 2 Atome Wasserstoff weg, die den oxydirenden Körper ganz oder zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduciren, worauf $C^8N^4H^8O^{10}$ übrig bleibt, was, wie wir weiter unten sehen werden, 2 Atome Alloxan ausmacht.

Das Alloxan wird, wie wir bereits gesehen haben, dargestellt, wenn man Harnsäure in kalter und concentrirterer Salpetersäure (von 1,425 specif. Gewicht) auflöst, wobei das Alloxantin in Statu nascenti sich in Alloxan verwandelt, unter im Uebrigen gleicher Gasentwickelung, wie bei der Alloxantinbereitung; da es aber aus der Erklärung der Bildung des Alloxantins klar ist, dass bei der Entstehung des Alloxans 2 Atome Sauerstoff aus der Salpetersäure aufgenommen werden müssen, so entsteht dabei doppelt so viel salpetrige Säure, die dann genau hinreicht, um die ganze Quantität von salpetersaurem Harnstoff in Kohlensäure, Stickgas und salpetersaures Ammoniak zu zersetzen. Deshalb findet sich unter den Zersetzungsproducten kein Harnstoff mehr, sondern nur salpetersaures Ammoniak und Alloxan. 2 Atome Harnsäure mit 4 Atomen Wasser und Alloxan.

Digitized by Google

2 Atomen Sauerstoff, entnommen von der Salpetersäure, bilden dabei 2 Atome Alloxan.

Um das Alloxan aus der Harnsäure zu bereiten, mischt man zu 2 Theilen Salpetersäure, nicht unter 1,45 spec. Gew., in einem passenden Gefäss, pulverisirte Harnsäure nach und nach in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren. Man setzt nicht eher wieder neue Harnsäure hinzu, als bis das Aufbrausen nachgelassen hat und die Flüssigkeit wieder erkaltet ist. Auf diese Weise bekommt man am Ende einen beinahe festen, weissen Brei von glänzenden kleinen Krystallen, den man zum Abtropfen auf einen reinen Ziegelstein legt oder auf vielfach zusammengelegtes dickes Löschpapier, welches die zurückgebliebene saure Mutterlauge einsaugt; man erhält dann nach 24 Stunden einen trocknen, weissen Kuchen. Man löst diese Masse in einer gleichen Gewichtsmenge kochenden Wassers und setzt die Lösung an einen warmen Ort zur langsamen Auskrystallisirung, bei welcher das Alloxan in grossen, diamantglänzenden, farblosen, durchsichtigen Krystallen anschiesst.

Die Eigenschaften, welche es im gereinigten Zustand besitzt, sind sehr unvollständig angegeben. So findet man nichts angeführt über seinen Geschmack, sein Verhalten in höherer Temperatur, ob es schmilzt, über die Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation *); sie bemer-

---

*) Es sei erlaubt auf pag. 339 unserer Abhandlung zu verweisen, wo bemerkt ist, dass wir uns eine nähere Untersuchung der Destillationsproducte des Alloxans, Alloxantins etc. vorbehalten. Die blosse Angabe, dass es beim Er-

Digitized by Google

ken nur, dass die Krystalle bei $+100^0$ schwach roth werden. In Wasser ist es leichtlöslich, die Haut bekommt von dieser Lösung nach einer Weile eine Purpurfarbe und einen unangenehmen Geruch. Die Lösung röthet Lackmus und setzt man ein wenig Alkali hinzu, so verschwindet zwar diese Eigenschaft, aber es bildet sich kein Salz, so dass das Alloxan eben so wenig als eine Säure betrachtet werden kann, als das Alloxantin. Von den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden wird es zersetzt und in andere Körper verwandelt, die weiter unten beschrieben werden sollen. Es treibt nicht die Kohlensäure aus kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde, und es kann ohne Veränderung mit Bleioxyd gekocht werden.

Aus Wasser krystallisirt es in zweierlei Formen, je nachdem es in der Wärme oder unter dem Erkalten anschiesst. Im ersteren Fall bekommt man das Alloxan wasserfrei in Krystallen, in an den Enden abgestumpften Rhomboïdal-Octaëdern, nach Art des Augits. Die Grundform ist ein schiefes und geschobenes mehrseitiges Prisma. In dem letzteren Fall enthalten sie sehr viel Wasser und werden in zollgrossen Dimensionen erhalten. Diese gehören dem Krystallsystem des

---

hitzen schmilzt, sich zersetzt, Blausäure entwickelt etc. schien uns zu ungenügend und unbedeutend, wie wir überhaupt noch eine Menge von Versuchen unerwähnt gelassen haben, weil sie keine positiven oder keine aufklärenden Resultate gegeben hatten. Wir würden durch Anführung derselben diesen ganzen Gegenstand zu einem schwer entwirrbaren Chaos gemacht haben. Was den Geschmack des Alloxans betrifft, so ist er säuerlich salzig, aber unangenehm wie metallisch. W.

Schwerspaths oder dem trimetrischen an und haben ein Rhomben-Octaëder zur Grundform. Diese verwittern leicht in der Luft, während Krystalle des wasserfreien Alloxans unverändert bleiben.

Das Verhalten des Alloxans zu Alkohol und Aether ist nicht angegeben worden.

Vermischt man eine Lösung von Alloxan in Wasser mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so entsteht kein Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird tief indigblau. Diese Reaction weist aus, dass Brugnatelli's erythrische Säure Alloxan gewesen ist oder vorzüglich enthalten hat. Wird eine Lösung von Alloxan mit Bleisuperoxyd vermischt und gelinde erhitzt, so geht Kohlensäuregas weg, das Bleisuperoxyd verwandelt sich in kohlensaures Bleioxyd, und die Lösung enthält nur Harnstoff ohne Spur von aufgelöstem Bleioxyd.

Das Alloxan wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,38	4	30,34
Stickstoff	17,96	2	17,55
Wasserstoff	2,57	4	2,47
Sauerstoff	49,09	5	49,64.

$= C^4N^2H^4 + 5O$, oder $2C^2NH^2 + 5O$. Atomgewicht $= 1007,739$. Liebig und Wöhler rechnen es doppelt so gross. Die wasserhaltigen Krystalle des Alloxans verlieren beim Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure 26 Procent Wasser, was 3 Atomen Wasser auf 1 Atom Alloxan entspricht. Die genaue Zahl ist 25,05, aber es ist unmöglich, einen verwitternden Körper vollkommen zu trocknen.

Digitized by Google

Die Erklärung der Zersetzung des Alloxans durch Bleisuperoxyd ist einfach:

2 Atome Alloxan	$= 8C + 4N + 8H + 10O$
von denen abgeht	
1 Atom Harnstoff	$= 2C + 4N + 8H + 2O,$
lassen übrig . .	$= 6C \qquad\qquad + 8O,$

die mit 4 Atomen Sauerstoff aus dem Bleisuperoxyd 6 Atome Kohlensäure bilden, wovon 2 von dem Bleioxyd gebunden werden und 4 in Gestalt von Gas weggehen. — Dieser Versuch beweist hinreichend, dass das Alloxan nicht als $C^4H^4O^2 + \ddot{N}$ betrachtet werden kann; aber zum Ueberfluss fanden *Liebig* und *Wöhler*, dass es mit Schwefelsäure und metallischem Kupfer behandelt, nicht Stickoxydgas oder Kupfersalz bildete.

Das Alloxantin kann mit Leichtigkeit auf mehrfache Weise aus dem Alloxan wieder hergestellt werden, was im Ganzen vollkommen einer Reduction durch Wasserstoff gleicht, was aber in nichts anderem besteht, als in dem Vermögen des Alloxans, sich wieder mit Wasserstoff zu Alloxantin zu verbinden. Und dieses Factum zeigt, dass wir in der organischen Chemie vielleicht mehrere Verhältnisse unrichtig erklären, wo wir die beobachteten Veränderungen als von einer Wegnahme von Sauerstoff herrührend betrachten, während sie in einer Hinzufügung von Wasserstoff zu dem Radical des organischen Oxyds bestehen.

1. Leitet man in eine Auflösung von Alloxan in Wasser Schwefelwasserstoff, so wird sie sogleich milchig von niederfallendem Schwefel. Setzt man den Versuch fort, bis die Flüssigkeit freien

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff enthält, so bildet sie ein Magma von kleinen Alloxantinkrystallen und gefälltem Schwefel, welches durch kochendes Wasser geschieden werden kann; man bekommt dann aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit sehr reines Alloxantin und der Schwefel bleibt auf dem Filtrum zurück.

2. Vermischt man eine Alloxanlösung mit ein wenig Salzsäure und legt Zink hinein, so setzt sich in einigen Stunden reichlich zinkfreies Alloxantin ab.

3. Wenn man eine Lösung von Alloxan mit einer Lösung von Zinnchlorür vermischt, so bildet sich auf Kosten des Wassers Zinnchlorid während Alloxantin niederfällt.

4. In einer Alloxanlösung, die dem Strom einer schwachen elektrischen Säure ausgesetzt wird, bekleidet sich der — Poldrath mit einer Krystallisation von Alloxantin und entwickelt keine Spur von Wasserstoffgas, während der + Poldrath Sauerstoffgas entwickelt.

Das Umgekehrte findet statt, wenn man eine kochendheisse, gesättigte Auflösung des Alloxantins mit Salpetersäure mischt, dann entwickelt sich Stickoxydgas und aus der Flüssigkeit bekommt man Alloxan; oder wenn man die Alloxantinlösung mit salpetersaurem Silberoxyd mischt, so fällt metallisches Silber nieder und aus der Flüssigkeit schiesst, nach gehöriger Concentrirung, Alloxan an. Man kann also nach Belieben das eine in das andere verwandeln. — Dieses Verhalten, wiewohl hier zum ersten Male dargelegt, ist gewiss nicht das einzige in seiner Art, und

Digitized by Google

wird vermuthlich von wichtiger Anwendung für viele Fälle in der organischen Chemie werden.

2. *Alloxantin mit Schwefelwasserstoff.* Wenn man die Flüssigkeit, worin das Alloxan durch Schwefelwasserstoff in Alloxantin bei gewöhnlicher Lufttemperatur verwandelt worden ist, bis zum Kochen erhitzt, um darin das Alloxantin aufgelöst zu erhalten, und dann Schwefelwasserstoff so lange hineinleitet, als die Zersetzung fortdauert (oder wenn man gleich von Anfang an eine kochende Auflösung von Alloxan anwendet), so fällt von Neuem Schwefel nieder, und vom Alloxantin wird noch mehr Wasserstoff gebunden, wodurch ein weit leichter löslicher Körper entsteht, der, gleich wie die vorhergehenden, aus denen er entstanden ist, die Eigenschaft besitzt, Lackmus zu röthen, ohne dessen ungeachtet bestimmte Charaktere einer Säure zu besitzen. Wöhler und Liebig scheint der eigentliche Vorgang bei dieser Behandlung entgangen zu sein, und ungeachtet ihre Versuche die Thatsachen enthalten, welche zur Beurtheilung derselben erfordert werden, so wurden sie doch dadurch zu verwickelteren Ansichten geleitet. Ich werde daher zuerst die viel einfachere Ansicht darstellen, nach welcher ich die Resultate betrachten zu müssen glaube.

Der in der Lösung befindliche Körper besitzt nämlich die Eigenschaft, bei Zumischung einer Alloxanlösung die Bildung von Alloxantin zu veranlassen, welches dann auskrystallisirt. Dies zeigt, dass der neue Körper ein additionelles Wasserstoff-Aequivalent aufgenommen hat, welches von dem Alloxan wieder weggenommen wird, wodurch

Digitized by Google

sie sich beide in Alloxantin verwandeln. Der neue Körper besteht also aus $8C+4N+12H+10O$, oder aus $C^4N^2H^6+5O$. —

Wird diese Lösung nun, anstatt mit Alloxan, mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, so entwickelt sich Kohlensäuregas, während sich ein reichlicher Niederschlag von einem weissen, krystallinischen Körper absetzt.

Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,470	8	30,12
Stickstoff	25,913	6	26,11
Wasserstoff	4,366	14	4,40
Sauerstoff	39,251	8	39,37.

Da dieser Körper 2 Atome Sauerstoff weniger enthält, als das Alloxantin, bei demselben Kohlenstoffgehalt, so könnte es scheinen, als habe der Schwefelwasserstoff eine Reduction bewirkt, aber dann könnte er mit Alloxan kein Alloxantin mehr hervorbringen. — Diese Reduction ist also bewirkt durch das Ammoniak, welches sich dabei in Amid verwandelt hat, indem sich die 2 Atome Wasserstoff aus dem Ammoniak und die additionellen 2 Atome Wasserstoff, sich je mit einem Atom Sauerstoff zu Wasser verbanden, wodurch sich gebildet hat

$$(8C+4N+10H+8O)+NH^2.$$

Oder eine Verbindung von

1 At. unverändertem Alloxantin	$=4C+2N+5H+5O$
1 At. Alloxantinamid	$=4C+4N+9H+3O$
	$=8C+6N+14H+8O.$

Worin das Alloxantinamid besteht aus:

1 Atom . .	$=4C+2N+5H+3O$
1 Atom Amid	$=\quad 2N+4H$
	$=4C+4N+9H+3O.$

Denselben Körper kann man erhalten, wenn eine gesättigte Lösung der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Schwefelammonium vermischt wird, bis die freie Säure beinahe, aber nicht vollständig gesättigt ist. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag gewaschen, in kochendem Wasser aufgelöst, die Lösung vom Schwefel abfiltrirt und mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, wobei die ganze Masse zu einer blendend weissen, krystallisirten Masse erstarrt.

Er wird auch gebildet, wenn man das Alloxan mit Zink und Salzsäure in Alloxantin verwandelt, wobei ein Theil des letzteren sich mit noch mehr Wasserstoff verbindet zu der wasserstoffhaltigeren Art von Alloxantin, die dann in der Auflösung zurückbleibt. Giesst man diese dann ab und vermischt sie mit kohlensaurem Ammoniak, bis das Zink sich wieder aufgelöst hat, so schiesst die neue Verbindung nach Verlauf einiger Zeit daraus an.

Sie hat folgende Eigenschaften: Sie wird beim Trocknen rosenroth und bei $+100^{0}$ blutroth, aber dabei geht kein Ammoniak weg. Sie löst sich in kochendem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten wieder ab; ein Zusatz von kohlensaurem Ammoniak scheidet sie noch vollständiger ab. Ihre Auflösung reducirt Silbersalze augenblicklich, sie gibt mit Barytsalzen einen weissen, und mit Bleioxydsalzen einen gelben Niederschlag. Kalihydrat entwickelt Ammoniak und löst sie auf,

aber Säuren fällen nichts aus der Lösung; es ist wahrscheinlich, dass sich dabei Ammoniak auf Kosten des Wassers bildet, und dass der neue Körper wieder hergestellt und in dem Kali aufgelöst werde. Wird er mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, so zieht die Säure auch Ammoniak aus, und der neue Körper wird wieder gebildet. Er bleibt dabei in der Säure ungelöst, löst sich aber beim Waschen auf, bevor noch die Säure gänzlich weggewaschen ist. Aus dem Waschwasser setzt sich nach einigen Stunden regenerirtes Alloxantin ab, und aus der mit kohlensaurer Baryterde von der Schwefelsäure befreiten Mutterlauge setzen sich nach der Verdunstung Krystalle ab, die der Oxalsäure gleichen. Aus der Auflösung des Alloxantinamids in warmer Salzsäure schossen beim Erkalten Krystalle an, die Alloxantin zu sein schienen, in Betreff der Form aber davon bestimmt verschieden waren. Etwas Harnstoff war ausserdem in der Mutterlauge enthalten. Wenn die Salzsäure, auf Kosten des Wassers, Ammoniak regenerirt, so muss das wasserstoffhaltigere Alloxantin wieder hergestellt werden. Sie vermuthen, dass es Alloxantin sei, aber sie fanden den Wasserstoffgehalt bei der Analyse davon abweichend, ob aber geringer oder grösser als im Alloxantin, ist nicht angegeben worden. Weiter unten kommen wir darauf wieder zurück.

Wenn die mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung, nach Abscheidung des Schwefels, in einer Retorte destillirt wird, um sie ohne Zutritt der Luft zu verdunsten, so setzt sich bei dem Erkalten ein weisser, warzenförmiger Kör-

per in Gestalt einer weissen Rinde ab, der beim Trocknen roth wird, sich schwer in kaltem Wasser löst, sauer reagirt und schmeckt, Silbersalze augenblicklich reducirt, mit Ammoniak aber wenig mehr von dem erwähnten Amid liefert. In warmer Salzsäure aufgelöst gibt er die eben angeführten alloxantinähnlichen Krystallisationen. Die Mutterlauge, aus der sich die warzenförmige Masse abgesetzt hat, gibt gelbliche, harte, durchsichtige Krystalle, darauf Krystalle, die sich der Oxalsäure ähnlich verhalten, und die Flüssigkeit enthält Ammoniak. — Daraus sieht man ein, dass der neue Körper nicht das Kochen verträgt ohne zersetzt zu werden. Die Verdunstung im luftleeren Raum über Schwefelsäure wurde nicht versucht.

Liebig und Wöhler scheinen sich von der Natur der durch Behandlung des Alloxantins in der Wäme mit Schwefelwasserstoff gebildeten Producte keine bestimmte Vorstellung gemacht zu haben. Den Niederschlag mit Ammoniak betrachten sie als ein Ammoniaksalz von einer Säure, welche sie *Dialursäure* nennen, die aus $C^8N^4H^8O^8$ bestehen soll, welche sie aber niemals unter den Zersetzungs-Producten des Amids auffinden konnten.

Die hier angeführten Thatsachen scheinen uns mit 3 Oxyden von ternären Radicalen bekannt zu machen, in welchen das Radical durch Aufnahme von Wasserstoff verändert wird, während Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff darin unverändert bleiben. Für das wasserstoffreichste will ich den empyrischen Namen *Alloxantan* vorschlagen, um die Analogie in der Benennung zu erhalten. Wir haben dann:

Alloxan $= C^4 N^2 H^4 + 5O$
Alloxantin $= C^4 N^2 H^5 + 5O$
Alloxantan $= C^4 N^2 H^6 + 5O$.

3. *Alloxantin mit Salzbasen.* A. *Ammoniak beim Zutritt der Luft.* Wenn Alloxantin in einem offenen Gefäss mit Ammoniak vermischt und damit in gelinder Wärme erhalten, und Ammoniak und Wasser von Zeit zu Zeit in dem Maasse, als sie verdunsten, ersetzt werden, so wird Sauerstoff absorbirt, und man bekommt zuletzt ein Ammoniaksalz, welches nach dem Eintrocknen und Wiederauflösen zur Krystallisation sehr rein erhalten wird. Dieses Salz ist oxalursaures Ammoniak. Die Beschreibung der Säure folgt weiter unten ausführlicher, ich will hier nur erwähnen, dass sie aus $C^6 N^4 H^6 O^7$ besteht. Der interessante Verlauf ihrer Bildung wird auf folgende Weise erklärt: 6 Atome Alloxantin bilden 4 Atome Oxalursäure nach folgender Gleichung:

6 Atome Alloxantin $= 24C + 12N + 30H + 30O$
4 Atome Oxalursäure $= 24C + 16N + 24H + 28O$.

Aus der Vergleichung dieser Zahlen ergibt sich, dass beide dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, dass aber die 4 Atome Oxalursäure 4 Atome Stickstoff mehr, aber 6 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff weniger enthalten, als die 6 Atome Alloxantin. Diese 4 Atome Stickstoff rühren von dem Ammoniak her, deren entsprechende 12 Atome Wasserstoff mit 6 Atomen Wasserstoff aus dem Alloxan, oder zusammen 18 Atome, zu 9 Atomen Wasser oxydirt werden, wozu 2 Atome Sauerstoff aus dem Alloxantin verbraucht und 7 aus der Luft aufgenommen werden. Aus 6 Atomen Alloxantin, 2 Atomen Ammoniak

Digitized by Google

und 7 Atomen Sauerstoff entstehen also 2 Atome Oxalursäure und 9 Atome Wasser.

B. *Ammoniak bei Abschluss der Luft* bringt andere Resultate hervor. Wird eine luftfreie Lösung von Alloxantin damit gekocht, bis die im Anfange entstandene Purpurfarbe wieder verschwunden ist, so schiesst beim Erkalten aus der dann gelbgefärbten Lösung eine chamoisfarbene Krystallrinde an. Die gelbe Mutterlauge färbt sich in Berührung mit Luft purpurroth, setzt darauf grüne, im Durchsehen rothe Krystalle von sogenanntem purpursauren Ammoniak ab, und erstarrt am Ende zu einer gelatinösen Masse. Die Producte von dieser Zersetzung sind noch nicht genügend beschrieben worden. Aus zerstreuten Angaben erkennt man jedoch, dass sich darunter ein neuer Körper, das Uramil (wovon weiter unten), befindet, der auf Kosten der Luft mit Ammoniak purpursaures Ammoniak liefert.

C. *Alloxantin mit Baryterdehydrat.* Tropft man Barytwasser in eine luftfreie Lösung von Alloxantin in Wasser, so entsteht bei jedem Tropfen ein tief veilchenblauer Niederschlag, der sich farblos wieder auflöst. Nach einem gewissen Zusatz trübt sich die ganze Masse von einem schnell entstehenden blassrothen, pulverförmigen Niederschlag, es bildet sich zwar dann noch etwas von dem blauen Niederschlag bei neuem Zusatz, aber bald wird die Lösung durch neuen Zusatz von Barytwasser weiss gefällt. Der röthliche und weisse Niederschlag sind nicht einerlei Körper. Der erstere ist sehr leicht und locker und enthält 34,3 Procent Baryterde. Seiner Natur nach ist er noch unbekannt; es wird vermuthet, dass er

Digitized by Google

identisch mit dem sei, welcher aus der Lösung des Alloxantinamids beim Vermischen mit Chlorbarium entsteht. Aber der weisse Niederschlag ist eine Verbindung der Baryterde mit einer neuen Säure, die Alloxansäure genannt worden ist, und auf welche wir wieder zurückkommen werden.

Vermischt man eine Lösung von Alloxantin auf ein Mal mit viel Barytwasser, so entsteht ein dicker veilchenblauer Niederschlag, der beim Erhitzen die nun erwähnte Veränderung erleidet, farblos wird und sich dann auflöst. Es ist nicht untersucht worden, was die Lösung dann enthält, wird aber mehr Barytwasser zu derselben gesetzt, so bilden sich die vorhergehenden Verbindungen.

D. *Alloxantin mit Metalloxyden.* Es ist bereits angeführt, dass eine Alloxantinlösung mit *Bleioxyd* gekocht werden kann, ohne dass sie sich verändert. Mit *Bleisuperoxyd* liefert sie aber, wie das Alloxan, Kohlensäure und Harnstoff. Eine grössere Menge von Superoxyd wird hierbei durch den grösseren Gehalt von Wasserstoff des Alloxantins zu Oxyd reducirt, so dass sich mehr kohlensauses Bleioxyd und weniger freie Kohlensäure bildet. Die Harnstofflösung setzt eine geringe Menge eines weissen, in Wasser wenig löslichen, aber in kaustischem Ammoniak löslichen Körpers ab, wobei auch noch Spuren von Alloxan erhalten werden. Seine Natur ist nicht untersucht worden. Beim Erhitzen einer Alloxantinlösung mit *Silberoxyd* entsteht eine Gasentwickelung, das Silber wird reducirt und in der Flüssigkeit löst sich oxalursaures Silberoxyd auf. Hierbei wird so viel Kohlenstoff und Wasserstoff oxydirt, dass der Stickstoff zur Bildung von Oxa-

Digitized by Google

lursäure hinreicht. 2 Atome Alloxantin reduciren 3 Atome Silberoxyd und bilden 1 Atom Oxalursäure, 2 Atome Kohlensäure und 1 Atom Wasser. *Quecksilberoxyd* wird durch eine Alloxantinlösung reducirt ohne Gasentwickelung, in der Flüssigkeit löst sich ein Quecksilbersalz auf, welches alloxansaures Quecksilberoxyd zu sein scheint.

E. *Alloxantin mit Salzen.* Wenn eine durch Kochen von Luft befreite Lösung von Salmiak mit einer ebenfalls luftfreien Lösung von Alloxantin vermischt wird, so färbt sich das Gemisch sogleich purpurroth. Nach einigen Augenblicken nimmt die Farbe ab, die Flüssigkeit trübt sich stark und es scheiden sich röthliche, seideglänzende Krystalle ab, die ein neuer, in Wasser unlöslicher Körper sind, den Wöhler und Liebig *Uramil* genannt haben und welcher aus $C^4N^3H^5O^3$ besteht. Ich werde weiter unten darauf zurückkommen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Alloxan, Salmiak und freie Salzsäure. Der Verlauf der Zersetzung besteht darin, dass sich mit 2 Atomen Alloxantin 1 Atom Ammoniak, welches seine Salzsäure verliert, verbindet, und dabei entstehen, wie die folgende Vergleichung lehrt:

Von	2 At. Alloxantin	=	8C	+ 4N	+ 10H	+ 10O
	u. 1 At. Ammoniak	=		1N	+ 3H	
		=	8C	+ 5N	+ 13H	+ 10O,
	1 Atom Uramil	=	4C	+ 3N	+ 5H	+ 3O
	1 Atom Alloxan	=	4C	+ 2N	+ 4H	+ 5O
	2 Atome Wasser	=			4H	+ 2O
		=	8C	+ 5N	+ 13H	+ 10O.

Mit anderen Ammoniaksalzen findet dieselbe Zersetzung statt; die Säure wird in der Flüssig-

Digitized by Google

keit frei und das Uramil fällt nieder, gewöhnlich aber gefärbt und weniger krystallinisch.

Fritzsche fand, dass eine Lösung von Alloxantin das neutrale essigsaure Bleioxyd fällt. Der Niederschlag ist weiss und enthält 66 Procent Bleioxyd. Die mit Bleisalz ausgefällte, filtrirte und gekochte Flüssigkeit gibt einen neuen, schweren und körnigen Niederschlag, welcher 88 Procent Bleioxyd enthält. Was in diesen beiden Fällen mit dem Bleioxyd verbunden war, ist nicht untersucht worden. Vermuthlich sind die beiden Niederschläge dem analog, welcher durch Barytwasser hervorgebracht wird.

Dass Silbersalze reducirt werden und das Alloxantin in Alloxan verwandeln, ist bereits angeführt worden.

Parabansäure. *Zersetzungsproducte von Alloxan.* 1. *Alloxan mit Salpetersäure.* Behandelt man Alloxan mit starker Salpetersäure in der Wärme, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickoxydgas, und aus der erkaltenden Säure schiesst eine neue Säure an, die *Parabansäure* genannt worden ist (wahrscheinlich von *παραβαινω*, ich gehe über). Am leichtesten bekommt man sie aus der Harnsäure, wenn man diese in der Wärme mit 8 Theilen Salpetersäure von mässiger Stärke behandelt, zur gehörigen Concentration verdunstet und erkalten lässt, wobei gewöhnlich die ganze Flüssigkeit zu einer Masse von blättrigen Krystallen erstarrt. Zuweilen ist jedoch zur Krystallisirung einige Ruhe erforderlich. Lässt man bei der Bereitung von Alloxan die Säure sich erhitzen, so bekommt man nur Parabansäure, und keine Spur von Alloxan.

Die saure Masse legt man auf einen reinen Ziegelstein oder auf dickes Löschpapier, zur Entfernung der Lauge, und reinigt dann die Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren.

Diese Säure bildet farblose, durchsichtige, dünne, sechsseitige Prismen, schmeckt scharf sauer, ungefähr wie Oxalsäure, schmilzt erst weit über $+100^0$, wobei ein Theil sich unverändert sublimirt, ein anderer Theil aber unter Entwickelung von Blausäure zersetzt wird. Die Krystalle dieser Säure verwittern nicht in der Luft und behalten ihre Form und Durchsichtigkeit bei $+100^0$, aber sie nehmen dabei doch eine röthliche Farbe an. Die Säure ist in Wasser viel leichtlöslicher, als Oxalsäure. Die Parabansäure verträgt in Auflösung das Kochen, auch nach Zumischung von anderen Säuren, ohne sich zu verändern. Die krystallisirte Säure fanden sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,940	3	31,91
Stickstoff	24,650	2	24,62
Wasserstoff	1,876	2	1,73
Sauerstoff	41,534	3	41,74.

In diesem Zustande enthält sie jedoch 1 Atom Wasser, so dass die Krystalle wasserhaltige Säure sind, was sich bei der Analyse des Silbersalzes zeigte, welches 70,62 Procent Silberoxyd enthält und das Atomgewicht =603,9 gab. Aber $C^3N^2O^2$ gibt das Atomgewicht zu 606,32 und in 100 Theilen die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	3	Atome	37,81
Stickstoff	2	—	29,20
Sauerstoff	2	—	32,99.

Sie bildet also das interessante Beispiel einer

Säure mit binärem Radical dar, welches aus $C^3N^2 + 2O$ besteht. Die krystallisirte Säure ist $= C^3N^2O^2 + \dot{H}$. Wöhler und Liebig rechnen für sie, gleichwie für die meisten in dieser Arbeit abgehandelten Körper das Atomgewicht doppelt so hoch.

Die Entstehung der Parabansäure aus Alloxan ergibt sich aus Folgendem:

Von 1 Atom Alloxan	$= 4C + 2N + 4H + 5O$
Geht ab 1 At. krystallisirte Parabansäure	$= 3C + 2N + 2H + 4O$
bleibt . .	$= 1C \quad + 2H + O.$

Wasserstoff und Sauerstoff haben sich zu Wasser verbunden, und der Kohlenstoff hat sich auf Kosten der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt.

Diese Säure hat dieselbe Neigung, mit Basen verbunden in ihrer Auflösung in Wasser zersetzt zu werden und neue Producte hervorzubringen, wie die Cyansäure, so dass, wenn man die Säure in der Kälte mit der Basis sättigt, und der geringsten Erwärmung unterwirft, die Lösung keine Spur von Parabansäure mehr enthält. Liebig und Wöhler haben nicht versucht, unvollkommen oder fast genau gesättigte Lösungen in luftleerem Raum über Schwefelsäure zu verdunsten, auch nicht sie mit wasserfreiem Alkohol hervorzubringen oder auszufällen. Bis jetzt ist von dieser Säure kein anderes Salz, als das mit Silberoxyd bekannt geworden. Dieses Salz wird gebildet, wenn man eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd mit Parabansäure vermischt; es fällt dann in Gestalt eines weissen schweren Pulvers nieder. Setzt man darauf Ammoniak vorsichtig zu der sauren

Digitized by Google

Flüssigkeit, so bekommt man noch mehr davon, aber dies letztere ist gelblich.

Die Parabansäure, mit einer Basis gesättigt und dann gekocht, bindet für jedes Atom krystallisirte wasserhaltige Säure 1 Atom Wasser, und aus 2 Atomen Parabansäure entsteht 1 Atom wasserhaltige Oxalursäure, so dass sich das parabansaure Salz ganz einfach in oxalursaures umsetzt.

Oxalursäure. Man löst die Parabansäure bis zur Sättigung in kaustischem Ammoniak, kocht die Lösung und lässt sie dann erkalten. Dabei erstarrt sie zu einem Brei von kleinen, blendend weissen Krystallnadeln, was oxalursaures Ammoniak ist. Das Salz entsteht auch ohne Beihülfe von Wärme, aber dann ist für seine Bildung eine längere Zeit nöthig. Oxalursäure.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass die Oxalursäure auch bei anderen Gelegenheiten gebildet wird. Wird Harnsäure in verdünnter Salpetersäure bis zur Sättigung aufgelöst, und die Lösung nach dem Erkalten mit Ammoniak vermischt, so setzt sie ein unreines oxalursaures Ammoniak in gelben Flocken oder in gelben nadelförmigen Krystallen ab, das durch Auflösen in kochendem Wasser und Behandeln mit Blutlaugenkohle rein und farblos erhalten wird.

Auch ist bemerkt, dass Alloxantin, mit Ammoniak vermischt und der Einwirkung von Luft in gelinder Wärme ausgesetzt, ein sehr reines oxalursaures Ammoniak liefert.

Aus dem Ammoniaksalz bekommt man die Säure leicht rein, wenn dessen Lösung in kochendem Wasser mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vermischt und so schnell wie mög-

Digitized by Google

lich abgekühlt wird. Die Säure setzt sich dann als ein weisses, lockeres Krystallpulver ab, welches so schwer löslich ist, dass es ohne grossen Verlust mit Wasser ausgewaschen werden kann.

Diese Säure ist eine starke Säure, schmeckt sauer, röthet Lackmuspapier und gibt wohl characterisirte Salze. In erhöhter Temperatur wird sie zerstört, aber es fehlen alle übrigen Angaben über ihr Verhalten bei der trocknen Destillation. Sie ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, so dass sie aus der Auflösung des Ammoniaksalzes, welches ebenfalls schwer löslich ist, durch andere Säuren gefällt werden kann. Inzwischen, wie wenig Oxalursäure sich auch in kaltem Wasser auflöst, so bekommt das Wasser doch davon einen deutlich sauren Geschmack und die Eigenschaft, Lackmus zu röthen. In kochendem Wasser ist sie viel leichter löslich; aber sie verträgt nicht anhaltendes Kochen, sondern sie wird hierbei zersetzt. Ist die Lösung hinreichend lange gekocht, so setzt sich beim Erkalten nichts daraus ab, und, wird sie concentrirt, so schiesst daraus zuerst oxalsaurer Harnstoff und darauf reine Oxalsäure an. Dieser Umstand hat zu ihrer Benennung Veranlassung gegeben.

Sie analysirten diese Säure sowohl im wasserhaltigen Zustande, als auch in ihrer Verbindung mit Silberoxyd, und fanden sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	29,4	6	29,59
Stickstoff	22,8	4	22,84
Wasserstoff	2,4	6	2,41
Sauerstoff	45,1	7	45,16.

Atomgewicht =1550,13. Diese Säure besteht

also aus $2C^3N^2H^3 + 7O$. D. h. sie enthält das Radical der Parabansäure, zu dem 3 Atome Wasserstoff hinzu gekommen sind. Die krystallisirte Oxalursäure enthält ein Atom chemisch gebundenes Wasser und die einfachen Bestandtheile in einem solchen Verhältnisse, dass daraus 2 Atome Oxalsäure und 1 Atom Harnstoff entstehen können, woraus sich ihre Verwandlung beim Kochen in ein Gemisch von Oxalsäure und oxalsaurem Harnstoff erklärt.

Von den oxalursauren Salzen sind nur folgende untersucht:

Oxalursaures Ammoniak, $\dot{\bar{N}}H^4 + {}^{6}_{\substack{6\\4}}\ddot{O}$, ist sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, weit leichter löslich in kochendem, aus dem es beim Erkalten in seideglänzenden Krystallen anschiesst. Es enthält kein Krystallwasser und verliert bei $+121^0$ nichts an Gewicht.

Das *Kalksalz* ist schwer löslich in kaltem Wasser; man bekommt es in durchsichtigen Krystallen, sowohl durch doppelte Zersetzung in warmen Lösungen, worauf es beim Erkalten anschiesst, als auch wenn die Parabansäure mit kohlensaurer Kalkerde gekocht wird, und man die Lösung erkalten lässt. Wird die Lösung dieses Salzes mit Kalkwasser vermischt, so fällt ein gelatinöses, basisches Salz nieder, welches bis zu einem gewissen Grade in kochendem Wasser löslich ist, und leicht von Säuren, selbst von Essigsäure aufgenommen wird.

Das *Silberoxydsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, in dicken weissen Massen nieder, die sich unverändert in heissem Wasser auf-

Digitized by Google

lösen, und daraus in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln wieder anschiessen. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

2. *Alloxan mit Schwefelsäure und Salzsäure.* Löst man wasserfreie Krystalle von Alloxan in concentrirter Salzsäure oder in etwas verdünnter Schwefelsäure, und erhitzt das Gemisch, so entsteht ein Aufbrausen von Kohlensäuregas, was fortdauert, so lange noch unzersetztes Alloxan übrig ist, und während des Fortgangs bilden sich unaufhörlich neue Producte. Wird die Auflösung nur einige Minuten lang erhitzt, so schiesst beim Erkalten Alloxantin an, und die Flüssigkeit enthält, neben der angewandten Säure, Oxalsäure und Ammoniak.

Liebig und Wöhler erklären diese Zersetzung so, dass aus 4 Atomen Alloxan entstehen

1 At. Oxalursäure	$= 6C + 4N + 6H + 7O$
2 At. Alloxantin	$= 8C + 4N + 10H + 10O$
1 At. Oxalsäure	$= 2C + \quad\quad + 3O$
4 At. Alloxantin	$= 16C + 8N + 16H + 20O$;

dass aber dabei die Oxalursäure durch die Einwirkung der Säure sich verwandelt in Oxalsäure und cyansaures Ammoniak, welches sich wieder in zweifach kohlensaures Ammoniak zersetzt, dessen Kohlensäure ausgetrieben wird. Diese Methode kann anwendbar sein, wenn man sich schnell Alloxantin aus Alloxan verschaffen will.

Beim fortgesetzten Kochen entstehen ganz andere Producte; das Alloxantin verschwindet und an seiner Stelle setzt sich ein neuer, gelber, pulverförmiger Körper ab, der äusserst schwerlöslich in Wasser ist.

Digitized by Google

Liebig und Wöhler bemerken, dass man, bei der Verwandlung des Alloxans in Alloxantin mittelst Salzsäure und Zink, oft auch denselben Körper erhalte, und sich dieser als eine gelbe krystallinische Rinde absetze, die man leicht auswaschen könne. Dieser Körper löst sich leicht in Ammoniak auf, und nach einer Weile schiessen daraus gelbe, glänzende Krystalle an. Der aufgelöste Körper kann wieder abgeschieden werden, wenn man das Ammoniak mit Essigsäure sättigt, worauf er sich nach einigen Tagen absetzt. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist aus dem Grunde merkwürdig, weil er ein niedrigerer Oxydationsgrad des Radicals der Oxalursäure zu sein scheint. Er zeigte sich nämlich zusammengesetzt aus $2C^3N^2H^3+5O$; er enthält also 2 Atome Sauerstoff weniger, als die Oxalursäure. Setzt man zu dem gelben Körper einen grossen Ueberschuss von Ammoniak und erwärmt, so verwandelt er sich in eine gelbe gelatinöse Masse, die in Wasser und Ammoniak schwer löslich ist, und welche dem Salz gleicht, welches sie mykomelinsaures Ammoniak nennen, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Wird die gelbe krystallisirende Ammoniakverbindung in einem grossen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak aufgelöst und dann lange gekocht, so verliert sie am Ende die röthliche Farbe und es schiesst daraus nach einiger Concentrirung ein Ammoniaksalz mit einer neuen Säure in 4seitigen durchsichtigen Nadeln an. Dieses Salz löst sich leicht in kochendem Wasser und die Säure kann mit Schwefelsäure in krystallinischen Flocken ausgefällt werden. Sie ist nicht genauer unter-

sucht worden und gehört zu der grossen Anzahl von Nebenproducten, die durch zukünftige Untersuchungen zu erforschen übrig sind.

3. *Alloxan mit schwefliger Säure.* Leitet man schwefligsaures Gas in eine kalte gesättigte Lösung von Alloxan in Wasser, so verschwindet der Geruch der schwefligen Säure. Wird das Einleiten fortgesetzt, bis die Flüssigkeit anfängt, nach schwefliger Säure zu riechen, und sie dann im Wasserbade bis zu einem gewissen Grade verdunstet, so schiessen daraus nach dem Erkalten ausgezeichnet grosse, durchsichtige Tafeln an, die in der Luft verwittern. Diese Krystalle sind ein neuer, noch nicht hinreichend untersuchter Körper, der keinen eigenthümlichen Namen erhalten hat. Seine Lösung in Wasser, mit Ammoniak vermischt, erstarrt zu einer kleisterartigen, durchsichtigen, röthlichen Masse, die im Wasser wenig löslich ist.

Wird die Alloxanlösung mit schwefliger Säure übersättigt und gekocht, so schiesst darauf aus der erkaltenden Flüssigkeit Alloxantin an. Man könnte sagen, dass die schweflige Säure auf Kosten des Wassers zu Schwefelsäure oxydirt werde und sich der Wasserstoff mit dem Alloxan zu Alloxantin verbinde. — Man sieht, dass die Veränderungen des Alloxans durch schweflige Säure, gehörig entwickelt, von eben so grossem Werth zu werden versprechen, wie der Einfluss von fast jedem einzelnen Reagens darauf.

Alloxansäure. 4. *Alloxan mit Salzbasen.* Kommt Alloxan mit einer Basis in Berührung, so verbindet es sich damit; von 1 Atom Alloxan geht 1 Atom Wasser weg, es bildet sich eine neue Säure, die

Digitized by Google

1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff weniger enthält, als das Alloxan, und sich mit der Base verbindet. Diese Säure ist *Alloxansäure* genannt worden. Ammoniak gibt dagegen andere Resultate, die nachher beschrieben werden sollen.

Eine warme Auflösung von Alloxan gibt, mit Barytwasser vermischt, einen Niederschlag, der sich wieder auflöst; fährt man aber mit dem Zumischen von Barytwasser fort, so trübt sich die Flüssigkeit bald durch und durch. Lässt man sie dann in Ruhe, so setzt sich daraus eine Menge alloxansaurer Baryterde in glänzenden, krystallinischen Blättchen ab, und, wenn der Zusatz von Barytwasser richtig abgepasst war, so bleibt in der Flüssigkeit nichts anderes zurück, als eine kleine Menge desselben Salzes. Enthielt das Alloxan Spuren von Alloxantin, so wird das Salz röthlich. Vermischt man eine Alloxanlösung mit Chlorbarium und darauf mit Ammoniak, so bekommt man dasselbe Salz, aber dieses ist dann gallertartiger.

Wird das Barytsalz mit der nöthigen Vorsicht durch Schwefelsäure zersetzt, so bekommt man schwefelsaure Baryterde und Alloxansäure.

Verdunstet man die saure Lösung bis zur Syrupsdicke und überlässt sie sich selbst, so schiesst sie nach einigen Tagen zu einer, aus strahligen Krystallen zusammengewebten Masse an, die, wenn sie frei von überschüssiger Schwefelsäure war, sich trocken erhält. Sie ist eine sehr starke Säure, von scharf saurem Geschmack, und leicht löslich in Wasser. Die Alloxansäure treibt mit Leichtigkeit sogar Essigsäure aus ihren Verbindungen aus. Die einzelnen Eigenschaften dieser Säure

sind im Uebrigen noch wenig studirt worden. Durch die Analyse ihres Silbersalzes wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34,03	4	34,152
Stickstoff	19,71	2	19,775
Wasserstoff	1,58	2	1,394
Sauerstoff	44,68	4	44,679.

Sie besteht also aus $C^4N^2H^2+4O$. Ihr Atomgewicht $=895{,}268$. Liebig und Wöhler berechnen es doppelt so gross und nehmen an, dass 1 Atom Säure 2 Atome Basis zur Sättigung bedürfe.

Die Verbindung dieser Säure mit Wasser, welche wahrscheinlich die Krystalle der Säure sind, besteht aus $C^4N^2H^2O^4+\dot{H}$, und hat dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Alloxan. Dieser Umstand verdient eine ganz besondere Aufmerksamkeit. Die Bildung der Säure geht ganz so vor, als wenn aus 1 Atom Alloxan durch 1 Atom Basis 1 Atom chemisch gebundenes Wasser ausgetrieben würde. Nun zeigt es sich aber hier, dass das Verhältniss ein ganz anderes gewesen ist, und dass sich 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zu Wasser verbunden haben, welches aus der Verbindung weggegangen ist und das Oxyd von einem anderen Radical zurückgelassen hat, welches sich wieder mit dem neu gebildeten Wasser verbinden kann, aber nun wie mit einem damit verbundenen basischen Oxyde und nicht mit den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff; daher wird kein Alloxan mehr wiedergebildet, weil dieses das Oxyd von einem anderen Radical ist. Schwefelwasserstoff, durch die Lösung von wasserhaltiger Alloxansäure

geleitet, verändert sie nicht, und bringt kein Alloxantin damit hervor; Zink wird von der Alloxansäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu alloxansaurem Zinkoxyd aufgelöst, ohne dass eine Spur von Alloxantin entsteht. Dieser Umstand zeigt auf die entscheidendste Weise, dass Basen die Abscheidung gleicher Aequivalente von Wasserstoff und Sauerstoff aus organischen Oxyden bewirken können, ganz so, als wären sie nur chemisch gebundenes Wasser, wobei dann ein ganz neues Oxyd entsteht.

Die Alloxansäure bildet mit Basen sehr wohl bestimmte und neutrale Salze, von denen bis jetzt nur einige wenige bekannt geworden sind. Diese Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie das Kochen mit Wasser nicht vertragen, sondern dabei allmälig zersetzt werden in ein Salz von einer neuen Säure, die Mesoxalsäure genannt worden ist, und Harnstoff, in der Art, wie gleich angeführt werden wird. Man darf sie daher so wenig wie möglich mit Wasser der Siedhitze aussetzen.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt.

Das *Barytsalz* schiesst in durchsichtigen, kurzen Prismen an, oder fällt in glänzenden Krystallschuppen nieder. Es enthält 6 Atome Krystallwasser, die es zwischen $+100^{0}$ und $+120^{0}$ verliert; aber es behält bei dieser Temperatur 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz; ein Verhalten, worin es mehreren Salzen der fetten Säuren gleicht.

Das *Strontiansalz* gleicht im Ansehen vollkommen dem Barytsalz. Es enthält 8 Atome Krystallwasser, die es leichter verliert als das Barytsalz.

Das *Kalksalz* ist körnig krystallinisch.

Das *Silbersalz* wird erhalten, wenn man eine Lösung von Alloxan mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit Ammoniak vermischt. Das alloxansaure Silberoxyd fällt dann farblos nieder, wird aber beim Trocknen grau, und verträgt nicht Kochen mit Wasser, sondern wird dabei sogleich schwarz von reducirtem Silber unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Der Niederschlag, welcher aus einem völlig neutralen Salz mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, ist ebenfalls weiss; aber er verträgt das Kochen und erhält sich dabei unverändert oder wird nur gelb. Die Ursache dieser Ungleichheit liegt darin dass, wenn ein Ueberschuss von Ammoniak zugegen ist, sich beim Erhitzen mesoxalsaures Silberoxyd bildet, welches durch die Hitze in Kohlensäure und Silber verwandelt wird.

5. *Alloxan mit Ammoniak.* Wird eine Lösung von Alloxan mit Ammoniak vermischt und dann erwärmt, so färbt sie sich gelb, und erstarrt beim Erkalten oder bei fortgesetzter Verdunstung zu einer klaren gelben Gelée, die ein Ammoniaksalz von einer neuen Säure ist, die

Mykomelinsäure.

Mykomelinsäure (wahrscheinlich von μυκος, Schleim und μελι, gelber Honig abgeleitet) genannt worden ist. Wird dieser Schleim roth, so rührt dieses von eingemengtem Alloxantin her.

Löst man Alloxan in Ammoniak und erhitzt, so fällt das mykomelinsaure Ammoniak in Gestalt eines schweren, braungelben Pulvers nieder.

Wird dieses Ammoniaksalz in Wasser aufgelöst, oder selbst auch das kochende Gemisch von Alloxan mit Ammoniak und Wasser mit verdünn-

Digitized by Google

ter Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt und aufgekocht, so scheidet sich die Mykomelinsäure in Gestalt einer gelben, durchsichtigen Gallert aus, die nach dem Waschen und Trocknen ein gelbes, grobes, poröses Pulver ist.

Die Mykomelinsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem. Ihre Lösung röthet Lackmuspapier. Mit den Alkalien bildet sie gelatinöse Salze, die das salpetersaure Silberoxyd in gelben Flocken fällen, welche Kochen vertragen, ohne sichtbar verändert zu werden.

Die feste, bei $+120^0$ getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	32,877	8	32,49
Stickstoff	38,363	8	37,62
Wasserstoff	3,555	10	3,31
Sauerstoff	25,205	5	26,58.

Wahrscheinlich ist sie jedoch eine wasserhaltige Säure. Sie ist isomerisch mit wasserfreiem Allantoïn, und verhält sich vielleicht zu diesem, wie die Alloxansäure zum Alloxan. Sie würde dann $(C^8N^8H^8+4O)+\dot{\dot{H}}$ sein. Der Versuch, durch die Analyse des Silbersalzes ihr Atomgewicht zu bestimmen, scheint auszuweisen, dass sie in dem Silbersalz etwas verändert enthalten ist, weil ihr Atom nach der erwähnten Atomenanzahl 1882,037 wiegt, nach der Analyse des Silbersalzes aber 1592 wiegen würde. Dieser Gegenstand ist also noch nicht im Klaren.

Die Mykomelinsäure entsteht dadurch, dass sich die Bestandtheile von 2 Doppelatomen Am-

moniak zu 2 Atomen Alloxan gesellen, wobei sich 10 Atome Wasserstoff aus dem Ammoniak mit 5 Atomen Sauerstoff (also mit der Hälfte des Sauerstoffs im Alloxan) verbinden, und 5 Atome Wasser bilden, nach folgendem Schema:

2 Atome Alloxan . .	$= 8C + 4N + 8H + 10O$
2 Doppelat. Ammoniak	$= 4N + 12H$
	$= 8C + 8N + 20H + 10O.$
davon gehen ab 5 At. Wasser	$= 10H + 5O$
bleibt 1 Atom Mykomelinsäure . . .	$= 8C + 8N + 10H + 5O.$

Thionursäure.

8. *Alloxan mit schwefliger Säure und Ammoniak.* Leitet man schwefligsaures Gas in eine gesättigte Lösung von Alloxan, bis die Flüssigkeit anfängt, nach schwefliger Säure zu riechen, mischt dann Ammoniak im Ueberschuss hinzu und kocht eine kurze Weile, so schiesst beim Erkalten der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz in glänzenden, 4seitigen Tafeln an, und wenn die Lösung sehr concentrirt war, so erstarrt sie zu einer Masse von glänzenden Krystallblättchen. Dasselbe Salz bekommt man am leichtesten, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, dann eine Lösung von Alloxan hinzusetzt, langsam bis zum Kochen erhitzt und ½ Stunde lang kochen lässt, und darauf zum Krystallisiren verdunstet. Die Säure in diesem Salze ist *Thionursäure* genannt worden.

Wird dieses Salz in Wasser gelöst und umkrystallisirt, so wird es gewöhnlich blass rosenroth, verändert sich aber sonst nicht. Wird das

Digitized by Google

trockne Salz bis zu $+100^0$ erhitzt, so wird es rosenroth.

Um aus diesem Ammoniaksalz die Säure zu erhalten, löst man es in Wasser und fällt die Lösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Man erhält einen weissen oder bisweilen röthlichen Niederschlag aus dem nach dem Auswaschen mit Wasser die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Beim Verdunsten der Lösung bleibt die Säure in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse zurück ohne bestimmte Form. Sie erhält sich in der Luft trocken, schmeckt stark sauer, röthet Lackmus stark, löst sich leicht in Wasser, und zersetzt sich in dieser Lösung durch Kochen auf die weiter unten angeführte Art.

Die Zusammensetzung dieser Säure wurde sowohl durch die Analyse ihres Ammoniaksalzes, als auch ihres Bleisalzes gefunden. Das Ammoniaksalz besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,39	4	17,40
Stickstoff	25,17	5	25,19
Wasserstoff	4,90	13	4,68
Sauerstoff	24,01	4	23,78
Schwefelsäure	28,53	1	28,95.

Dies gibt die Formel $\bar{N}H^4\ddot{S}+C^4N^3H^5O^3$. Sie ist also eine von jenen Schwefelsäuren, in welchen die Schwefelsäure einen organischen Körper aufgenommen hat, der durch Basen nicht ausgetrieben wird. Daher ihr Name Thionursäure (von *ϑεῖον*, Schwefel und *οὖρον*, Harn). Die wasserfreie Säure besteht aus:

Digitized by Google

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	4	21,78
Stickstoff	3	18,93
Wasserstoff	5	2,22
Sauerstoff	3	21,37
Schwefelsäure	1	35,70.

Atomgewicht =1403,658. Die krystallisirte Säure ist $=\dot{H}\ddot{S}+C^4N^3H^5O^3$. Liebig und Wöhler nehmen die doppelte Atomenzahl an und in Folge davon, dass jedes Atom der Säure 2 Atome Basis zur Sättigung bedürfe.

Von dieser Säure sind sehr wenige Salze untersucht worden. Sie kommen darin mit einander überein, dass sie beim Erhitzen bis auf +100° leicht roth werden.

Das *Ammoniaksalz* schiesst in perlmutterglänzenden Schuppen an. Es enthält Krystallwasser, welches bei +100° weggeht, wobei das Salz roth wird.

Das *Barytsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, in Gestalt einer gelatinösen Masse nieder, die nach einiger Zeit undurchsichtig und krystallinisch wird, und sich leicht in Säuren löst.

Das *Kalksalz* wird erhalten, wenn man die warmen Lösungen von Ammoniaksalz und von salpetersaurer Kalkerde vermischt und erkalten lässt, wobei es in kurzen, seideglänzenden Prismen anschiesst.

Das *Zinksalz* wird auf eine analoge Weise erhalten. Es ist sehr schwer löslich und setzt sich sehr schnell als eine warzenförmige, gelbe Krystallrinde ab.

Das *Bleioxydsalz* fällt aus einem warmen Gemisch des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Blei-

Digitized by Google

oxyd in Gestalt einer gelatinösen Masse nieder, die nach einer Weile in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln anschiesst.

Die Salze von Kupferoxyd und Silberoxyd werden durch die Salze dieser Säure zersetzt. Aus dem ersteren fällt eine hell bräunlich gelbe Masse, die ein Oxydulsalz ist, nieder. Dieses löst sich mit braungelber Farbe in warmem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten wieder unkrystallisirt aus. Die Silbersalze werden nicht gefällt, aber nach einer Weile bekleiden sich die Wände des Gefässes mit einer spiegelnden Haut von metallischem Silber.

Die Bildung dieser Säure geschicht so, dass, von 1 Atom Alloxan mit 1 einfachen Atom Ammoniak und 1 Atom schwefliger Säure, 1 Atom wasserhaltige Säure oder 1 Atom wasserfreie Säure und 1 Atom Wasser entstehen, indem das Alloxan 2 Atome Sauerstoff verliert, von denen das eine die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt und das andere mit 2 Atomen Wasserstoff aus dem Ammoniak Wasser bildet.

1 Atom Alloxan	$= 4C + 2N + 4H + 5O$
1 einfaches Atom Ammoniak . . .	$= N + 3H$
1 Atom schweflige Säure . . .	$= 2O + S$
zusammen	$= 4C + 3N + 7H + 7O + S.$
1 Atom wasserfreie Säure . . .	$= 4C + 3N + 5H + 6O + S$
1 Atom Wasser .	$= 2H + O$
	$= 4C + 3N + 7H + 7O + S.$

Wird eine Lösung der wasserhaltigen Säure aufgekocht, so trübt sie sich und erstarrt bald

Digitized by Google

zu einer Masse von seideglänzenden Krystallen, durchtränkt mit verdünnter Schwefelsäure. Diese krystallisirende Masse besteht aus dem mit der Schwefelsäure verbunden gewesenen Körper, der, bei der Verwandlung der Schwefelsäure durch Kochen in wasserhaltige Schwefelsäure, ausgeschieden wird und sich absetzt, weil er in Wasser unlöslich ist. Er ist *Uramil* genannt worden.

Uramil.

Dieses einfache Verhalten hätte veranlassen sollen, diese Säure *Uramilschwefelsäure* zu nennen, in Uebereinstimmung mit den gewöhnlichen Namen für dergleichen Säuren. Aber Liebig und Wöhler scheinen einen anderen Namen aus dem Grunde gewählt zu haben, weil sie, ungeachtet der in der Analyse angegebenen Ansicht, dass Schwefelsäure darin enthalten sei, sich bestimmt überzeugt halten, dass das Uramil darin nicht enthalten ist, sondern statt dessen schweflige Säure und ein anderer Körper. Aber wenn sich dieses darauf gründet, dass das Uramil erst beim Kochen abgeschieden wird, so ist dies kein hinreichender Grund; denn mehrere von diesen Schwefelsäuren werden beim Kochen mit Wasser zersetzt und fällen alsdann die Barytsalze. Ausserdem ist die schweflige Säure nicht elektronegativ genug, um mit einem organischen Oxyd eine so starke Säure, wie diese, zu bilden.

Um das Uramil zu erhalten, ist es jedoch nicht erst nöthig, die Säure darzustellen; man bekommt es auch, wenn ein uramilschwefelsaures Salz mit Salzsäure vermischt und gekocht wird, wobei sich die freigewordene Uramilschwefelsäure zersetzt, und das Uramil absetzt, was man abfiltrirt und auswäscht. Ist die Lösung nicht sehr

Digitized by Google

concentrirt und wird sie nur einige Augenblicke gekocht, so schiesst das Uramil daraus erst später in glänzenden, langen, federähnlich vereinigten, harten Nadeln an. Wird sie während dem Kochen gefällt, so bilden sich nur microscopische Krystalle.

Nach dem Trocknen ist es weiss, atlasglänzend, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem, aus dem es beim Erkalten wieder anschiesst. Es löst sich in Alkali, auch Ammoniak, und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Auch löst es sich in Schwefelsäure und fällt daraus durch Wasser wieder nieder. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	33,513	4	33,87
Stickstoff	29,181	3	29,43
Wasserstoff	3,785	5	3,45
Sauerstoff	33,521	3	33,25.

Atomgewicht $= 902{,}494 = C^4N^3H^5 + 3O$, also ganz mit der, aus der Analyse der Uramilschwefelsäure hergeleiteten Zusammensetzung übereinstimmend.

Liebig und Wöhler nehmen sein Atomgewicht doppelt so gross an. Mir will es scheinen, dass die Sättigungscapacität der Uramilschwefelsäure sicherer, als irgend ein anderer Umstand, bestimmte, was hier als ein Atom berechnet werden muss.*)

*) Wir haben in der Benzoëschwefelsäure allerdings ein Beispiel, wo 2 Atome Schwefelsäure sich mit 1 Atom Benzoësäure verbinden und 2 Atome Basis zu einem neutralen Salz sättigen. Aber diese Säure verbindet sich auch mit 1 Atom Basis, wiewohl diese Salze sauer sind, in welcher Beziehung sie die Säuren des Phosphors und Arseniks nachahmt.

Digitized by Google

Wird das Uramil mit concentrirtem Kalihydrat behandelt, so entwickelt sich, vorzüglich in der Wärme, Ammoniak. Kocht man das Uramil bei abgehaltenem Luftzutritt mit einer verdünnteren Lösung von Kalihydrat, so entwickelt sich auch Ammoniak in geringer Menge und, prüft man die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Salzsäure, so findet man, dass immer weniger Uramil gefällt wird. Fällt man die Flüssigkeit, nachdem sie eine Weile gekocht hat, mit Salzsäure und filtrirt den Niederschlag daraus ab, so gibt sie, nach Neutralisirung mit Ammoniak, einen Niederschlag mit Kalksalzen. Das gefällte Kalksalz ist löslich in kochendem Wasser und scheint einer neugebildeten Säure anzugehören, die den Namen Uramilsäure erhalten hat. Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag ist ganz unverändertes Uramil. Wird die mit Kali gekochte Flüssigkeit etwas längere Zeit sich selbst überlassen, bevor man das Uramil durch Salzsäure ausfällt, so bekommt man beim Fällen mit Kalksalz ein ganz unlösliches Kalksalz, welches oxalsaure Kalkerde zu sein scheint. Eine völlig gesättigte Lösung von Uramil in warmer und schwacher Kalilauge absorbirt Sauerstoff aus der Luft, und liefert ein rothes Salz, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Von starker und kalter Salpetersäure wird das Uramil in Alloxan verwandelt, und die Salpetersäure enthält Ammoniak. Die Salpetersäure restituirt dabei das dabei durch die schweflige Säure weggenommene Sauerstoffatom, während ein einfaches Atom Ammoniak von 1 Atom Wasserstoff aus dem Uramil und 2 Atomen Wasserstoff aus

dem Wasser wiedergebildet, und der Sauerstoff des Wassers mit dem Alloxan vereinigt wird.

Kocht man Uramil mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es allmälig aufgelöst und zersetzt. Nach Verdunstung der sauren Flüssigkeit schiesst daraus ein neuer Körper in durchsichtigen, harten, 4seitigen Prismen an. Dieser Körper besitzt die Eigenschaften einer Säure und hat den Namen *Uramilsäure* erhalten. Uramilsäure.

Am leichtesten wird diese Säure gebildet, wenn man eine in der Kälte gesättigte Lösung von uramilschwefelsaurem Ammoniak mit einer geringen Menge Schwefelsäure vermischt und bei gelinder Wärme verdunstet. In diesem Fall wird das Uramil in Freiheit gesetzt und allmälig in Uramilsäure verwandelt. Die Flüssigkeit wird während ihrer Concentrirung gelb und setzt nach 24 Stunden Krystalle von Uramilsäure ab. Hat man bei dieser Gelegenheit zu wenig Schwefelsäure genommen, so ist die Säure mit Krystallen von uramilschwefelsaurem Ammoniak untermengt, welche dann ausgezogen werden müssen. Dieser Umstand ist jedoch besser, als dass man zu viel Schwefelsäure anwendet, denn in diesem Fall bekommt man keine Uramilsäure, sondern es schiesst ein dem Alloxantin gleichender Körper an, aber in einer anderen Krystallform*). Es ist also vor-

*) Liebig und Wöhler nennen ihn dimorphes Alloxantin. Diese Krystalle sind schiefe 4seitige Prismen, die dem dihenoëdrischen System angehören. Der stumpfe Winkel des Prisma's ist ungefähr 121°. Es ist dieselbe Form, welche das Alloxantin hat, welches beim Erkalten der Auflösung des Alloxantin-Amids in warmer Salzsäure erhalten wird.

theilhafter, die Schwefelsäure nicht im Ueberschuss anzuwenden.

Ist die Lösung, worin sich die Uramilsäure gebildet, nicht zu sehr concentrirt, so schiesst diese Säure daraus in ziemlich grossen, durchsichtigen, glasglänzenden, vierseitigen Prismen an. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in warmem Wasser. Aus einer concentrirten Lösung krystallisirt sie in feinen, seideglänzenden Nadeln. Die Auflösung in Wasser reagirt schwach sauer auf Lackmuspapier. Die Krystalle verlieren in der Wärme nichts an Gewicht, werden aber rosenroth. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie ohne Gasentwickelung aufgelöst. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure werden sie bei lange fortgesetztem Kochen in die eben erwähnte Modification von Alloxantin verwandelt. Salpetersäure zersetzt sie beim Kochen, unter Entwickelung von Stickoxydgas, die Flüssigkeit wird gelb und setzt beim Erkalten weisse Krystallschuppen von einem neuen Körper ab, welcher schwer löslich ist in kaltem Wasser, sich aber leichter löst in kochendem und daraus beim Erkalten anschiesst. Von Kali wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und daraus durch Essigsäure mit weisser Farbe gefällt. Weiter ist sie nicht untersucht worden.

Die Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,77	32,40	16	32,76
Stickstoff	23,23	23,23	10	23,71
Wasserstoff	3,56	3,62	20	3,34
Sauerstoff	41,44	40,75	15	40,19.

Digitized by Google

Dass 15 Atome Sauerstoff mehr ist, als 1 Atom einer Säure enthalten kann, ist offenbar, ebenso, dass darin Wasser enthalten sein müsse. Als das Ammoniaksalz dieser Säure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde, wurde ein Silbersalz erhalten, welches in einem Versuch 63,9 und in einem anderen 64,3 Procent metallisches Silber zurückliess. Liebig berechnet daraus, dass das Silbersalz so zusammengesetzt sei, dass 5 Atome Wasser in der Säure durch 5 Atome Silberoxyd ersetzt worden seien. Ist dieses richtig beurtheilt, so könnte die Formel für die Säure mit $2(C^8N^5H^5 + 5O) + 5\dot{H}$, und die für das Silbersalz mit $5\dot{A}g + 2C^8N^5H^5O^5$ gegeben werden; aber in diesem Fall dürfte das Salz nicht mehr, als 63,4 Procent metallisches Silber zurücklassen. Das Minimum des Versuchs hat ½ Procent mehr gegeben. Werden 63,9 für die Berechnung zu Grunde gelegt, so setzt dies eine Säure voraus, deren Atomgewicht 720,1 *) ist. Ein solches stimmt mit dem analytischen Resultat auf folgende Weise überein:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,77	3	31,367
Stickstoff	23,23	2	24,218
Wasserstoff	3,56	4	3,413
Sauerstoff	41,44	3	41,002,

und das dafür berechnete Atomgewicht = 731,31. Dies würde voraussetzen, dass in die obenstehende Berechnung 1 Atom Kohlenstoff zuviel eingehe, und das Atomgewicht 5 mal grösser angenommen worden sei. Aber, wiewohl dies zu passen scheint,

*) 64,3 Procent Silber geben das Atomgewicht der Säure = 705,4.

so setzt es doch den weniger wahrscheinlichen Umstand voraus, dass die analysirte Säure wasserfrei gewesen wäre.

Die Bildung der Uramilsäure erklärt sich nach der ersteren Ansicht auf folgende Weise:

Von 4 At. Uramil	$= 16C + 12N + 20H + 12O$
Geht ab 1 Doppelatom Ammoniak	$= 2N + 6H$
bleiben	$= 16C + 10N + 14H + 12O,$
die mit 3 At. Wasser	$= 6H + 3O$
1 Atom Uramilsäure geben . . .	$= 16C + 10N + 20H + 15O.$

Die letztere Ansicht gestattet keine Erklärung, die sich auf die Entstehung nur von Ammoniak und Uramilsäure gründet.

Eine Analyse von uramilsaurem Kali, Baryt oder Bleioxyd würde das Verhältniss vielleicht sicherer, als die des Silbersalzes, aufgeklärt haben.

Die Uramilsäure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak krystallisirende Salze. Sie fällt nicht die Salze der Erden und Metalloxyde; aber durch doppelte Zersetzung entstehen in den Salzen von Baryt, Kalk und Silber, dicke, weisse Niederschläge, von denen die von Baryt und Kalk in warmem, so wie auch in grösseren Mengen kalten Wassers löslich sind. Da es alle Wahrscheinlichkeit hat, dass das, bei dem Versuch zur Zersetzung des Uramils durch Kali, oben angeführte Kalksalz uramilsaure Kalkerde ist, so haben wir alle Veranlassung zu vermuthen, dass das Uramil auch durch Alkalien in Uramilsäure verwandelt werde, während Ammoniak gebildet und frei wird.

Liebig und Wöhler erklären die Verwand-

Digitized by Google

lung der Uramilsäure in dimorphes Alloxantin auf folgende Weise:

Von 1 Doppelat. Uramil	$= 8C + 6N + 10H + 6O$
Geht ab 1 Doppelat. Ammoniak	$= \quad 2N + \ 6H$
bleibt dann	$= 8C + 4N + \ 4H + 6O$
Dazu kommen 4 Atome Wasser	$= \quad 8H + 4O$
Woraus 1 At. Dialursäure gebildet wird . .	$= 8C + 4N + 12H + 10O$,

und aus dieser entsteht, wie bei der Behandlung des dialursauren Ammoniaks gezeigt worden ist, das dimorphe Alloxantin. Aber hier ist ein Rechnungsfehler gemacht, denn, nach den im Vorhergehenden angeführten Versuchen, in welchen das Alloxantin-Amid als dialursaures Ammoniak betrachtet wurde, besteht dieses aus $NH^3 + C^8N^4H^8O^8$, und da das Ammoniak durch eine Säure weggenommen wird, so würde die Dialursäure so erhalten werden, wie ihre Zusammensetzung nun angegeben worden ist, oder mit 1 oder 2 Atomen Wasser sich verbinden, aber in keinem Fall nach der Formel des Alloxantins zusammengesetzt sein. Dagegen zeigt sich sowohl hier, wie bei der Zersetzung des Alloxantin-Amids durch Säuren, dass der hervorgebrachte Körper, den sie dimorphes Alloxantin nennen, aus $C^8N^4H^{12}O^{10}$ zusammengesetzt sein, oder bestehen müsse aus 2 Atomen des Körpers, welcher durch Schwefelwasserstoff in einer kochenden Lösung von Alloxantin hervorgebracht werden kann, und für den ich den Namen Alloxantan vorgeschlagen habe. Eine Analyse davon wird dies ohne Zweifel bestätigen, zumal ich bereits angeführt habe, dass Liebig

Digitized by Google

und Wöhler selbst bemerken, dass sie den Wasserstoffgehalt in beiden Alloxantinarten verschieden gefunden hätten.

8. *Alloxan mit essigsaurem Bleioxyd.* Giesst man eine Alloxanlösung tropfenweise zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der bei fortgesetztem Kochen zu einem schweren, feinen, krystallinischen Pulver zusammensinkt. Dieses Pulver ist ein Bleioxydsalz von der Säure, die durch Kochen von alloxansauren Salzen gebildet wird, nämlich der *Mesoxalsäure.* Hier wird also auf ein Mal die Verwandlung des Alloxans in Alloxansäure und dieser wiederum in Mesoxalsäure und Harnstoff bewirkt.

Wird der Niederschlag abfiltrirt und das Bleioxyd aus der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so bekommt man daraus, nach Filtrirung und Verdunstung, krystallisirten Harnstoff.

Mesoxalsäure. Wenn das mesoxalsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so befindet sich die Säure in der Flüssigkeit gelöst, und man erhält sie daraus durch Verdunstung krystallisirt. Sie schmeckt sehr sauer:

Die Analyse des Bleisalzes gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	6,820	6	6,600
Wasserstoff	0,182	2	0,179
Sauerstoff	12,222	9	12,791
Bleioxyd	80,776	4	80,430.

Den hier gefundenen Wasserstoff betrachten sie als einem in dem Salz zurückgebliebenen Atom Wasser angehörig, so dass die eigentliche Zusammensetzung des Salzes $= \dot{P}b^2C^3O^4$ sei, wonach

diese Säure aus 3 Atomen Kohlenstoff und 4 Atomen Sauerstoff besteht. Daher der Name Mesoxalsäure, weil sie zwischen dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure $= \dot{C} + \ddot{C}$ liegt. Inzwischen bemerken sie, dass das auf diese Weise bereitete Bleisalz von Zersetzungsproducten des Harnstoffs nur schwierig frei zu erhalten sei, und dass das Bleisalz beim Verbrennen einen ammoniakalischen Geruch verbreite. Sie vermuthen eine Einmischung von cyanursaurem Bleioxyd. Man bekommt davon um so mehr, je weniger vollständig die Zersetzung durch Kochen geschieht.

Das Barytsalz, welches durch Kochen von alloxansaurer Baryterde dargestellt wird, kann reiner erhalten werden, wenn der beim Kochen entstehende Niederschlag abfiltrirt wird; denn er ist ein Gemisch von allokansaurer, mesoxalsaurer und kohlensaurer Baryterde. Wird dann die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, so schiesst daraus reine mesoxalsaure Baryterde an in Gestalt einer gelben blättrigen Masse, die mit Alkohol gewaschen und rein erhalten werden kann. Dieses Salz gibt beim Verbrennen keinen brenzlichen oder ammoniakalischen Geruch. Es enthält 55,86 bis 56 Procent Baryterde, was mit der folgenden Berechnung übereinstimmt:

3	Atome	Kohlenstoff	13,15
4	—	Sauerstoff	33,54
1	—	Baryterde	56,33
1	—	Wasser	6,63

Hieraus erkennt man, dass das Bleisalz basisch gewesen ist. Die Mesoxalsäure besteht dann aus:

Kohlenstoff	36,439
Sauerstoff	63,561.

Digitized by Google

Ihr Atomgewicht ist 629,314, und sie sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff ¼ von dem der Säure beträgt. Sie entsteht aus

2 Atomen wasserhaltiger Alloxansäure . .	$= 8C + 4N + 8H + 10O$
Von denen 1 Atom Harnstoff abgeht . .	$= 2C + 4N + 8H + 2O$
Wobei 2 Atome Mesoxalsäure übrig bleiben	$= 6C \qquad + 8O.$

Von den Salzen der Mesoxalsäure sind noch keine genauer untersucht worden.

Wird die Säure mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so fällt neutrales mesoxalsaures Bleioxyd nieder, welches aus $\dot{Pb} + C^3O^4 + \dot{H}$ besteht, gleichwie das Barytsalz. Wenn man die Mesoxalsäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und darauf Ammoniak hinzusetzt, so fällt ein gelbes basisches Salz nieder, welches beim gelinden Erwärmen mit der Flüssigkeit, unter heftigem Aufbrausen von weggehendem Kohlensäuregas, metallisches Silber zurücklässt. Das Salz besteht nemlich aus $\dot{Ag}^2 + C^3O^4$, der Sauerstoff der Basis tritt an die Mesoxalsäure und bildet damit gerade auf Kohlensäure.

Mischt man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd allmälig zu einer kochenden Lösung von Alloxan, so wird die Flüssigkeit roth und es entsteht ein geringer krystallinischer, rosenrother Niederschlag, der, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, Alloxantin und Oxalsäure als Bestandtheile zu erkennen gibt.

Zersetzungsproducte von Alloxantin und Alloxan zusammen durch Behandlung mit Ammoniak. Wird Alloxantin in kochendem Wasser

Digitized by Google

aufgelöst, mit Ammoniak versetzt, so lange gekocht, bis die rosenrothe Farbe, die die Flüssigkeit beim Zumischen des Ammoniaks annimmt, wieder verschwunden ist, und, so bald die Temperatur bis auf $+70^0$ gesunken ist, mit einer etwas erwärmten Alloxanlösung versetzt, so färbt jeder hineinfallende Tropfen die Flüssigkeit tief purpurroth so dass sie am Ende ganz undurchsichtig wird, worauf aus derselben beim Erkalten purpursaures Ammoniak in kleinen glänzenden Krystallen anschiesst, die im zurückgeworfenen Licht grün, und im durchfallenden Licht roth sind. Bisweilen mischt sich ein wenig röthliches Uramil bei, welches man mit ein wenig kaltem Ammoniak wegwaschen kann. Man bekommt viel weniger von diesen Krystallen, als dem angewandten Alloxantin und Alloxan entspricht; ein Beweis, dass gleichzeitig auch andere Producte gebildet werden und in der Lösung bleiben.

Der rothe oder grüne Körper ist nach Liebig's und Wöhler's Ansicht kein Ammoniaksalz, er kann also den Namen purpursaures Ammoniak nicht behalten; sie haben ihn daher *Murexid* *) (von Murex, Purpurschnecke) genannt.

Hierbei scheint es die vorgehende Verwandlung des Alloxantins in Uramil durch Ammoniak zu sein, welche die Bildung des Murexids veranlasst, denn wenn Uramil direct in Ammoniak

---

*) Die Endigung *id*, gleich mit der Endigung Oxyd, Chlorid, Sulfid, dürfte zu tadeln sein, in so fern sie nothwendig an eine Verbindung mit einem elektronegativen Körper erinnert; Murexin wäre dem angenommenen Gebrauch entsprechender gewesen.

Digitized by Google

aufgelöst und mit einer Alloxanlösung vermischt wird, so bekommt man auch das Murexid. Aus einer Lösung von Uramil in Ammoniak kann auch ohne Zusatz von Alloxan durch den gemeinschaftlichen Einfluss von Luft und Wärme das Murexid hervorgebracht werden, aber es bildet sich nicht, wenn die Luft abgehalten wird.

Das Uramil allein, mit Wasser gekocht, während man kleine Portionen von Silber- oder Quecksilber-Oxyd zusetzt, gibt eine purpurfarbene Flüssigkeit, aus der Murexid beim Erkalten anschiesst, das Metall wird ohne alle Gasentwickelung reducirt und das Murexid vollkommen rein erhalten. Von gleichen Theilen Uramil und Quecksilberoxyd, vermischt mit 24 bis 30 Theilen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak und einige Minuten lang gekocht, bekommt man eine undurchsichtige, tief purpurrothe Flüssigkeit, die, kochend filtrirt, Krystalle von Murexid in Menge gibt. Kommt aber mehr Metalloxyd hinzu, als zur Bildung des Murexids nöthig ist, so wird es wieder zerstört, die Farbe verschwindet und die Flüssigkeit enthält ein Salz aufgelöst, welches, nach seinem Verhalten zu Baryterdehydrat und Silbersalzen, alloxansaures Ammoniak zu sein scheint.

Im Allgemeinen scheint das Murexid ein Zersetzungsproduct der meisten im Vorhergehenden angeführten Stoffe zu sein, und mit grosser Leichtigkeit bei mehreren Gelegenheiten gebildet zu werden, woraus sich die Eigenschaft dieser Stoffe, bei sehr unbedeutenden Veranlassungen, z. B. Trocknen bei $+100^{\circ}$, roth zu werden, zu gründen scheint.

Nachdem wir nun gesehen haben, welche Zer-

Digitized by Google

setzungsproducte der Harnsäure es sind, die das Murexid liefern, kommen wir zu seiner directen Hervorbringung aus Harnsäure, die bereits bei der Darstellung der allgemeinen Zersetzungs-Verhältnisse der Harnsäure durch verdünnte Salpetersäure bemerkt worden ist. Dies ist jedoch eine Operation, die man nicht immer in seiner Gewalt hat. Bald bekommt man sehr viel Murexid, bald nur sehr unbedeutend, was zum Theil auf der Stärke der angewandten Säure und vor Allem auf der Temperatur beruht. Liebig und Wöhler glückte es am besten auf folgende Weise: 1 Theil Harnsäure wird in einer Porcellanschale mit 32 Theilen Wasser übergossen und damit zum Kochen gebracht. Dann setzt man in kleinen Portionen Salpetersäure von 1,425 specif. Gewicht, die vorher mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist, so hinzu, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, als bis das Aufbrausen der vorhergehenden Portion nachgelassen hat, und hört mit dem Zusetzen auf, ehe noch die ganze Quantität von Harnsäure aufgelöst ist. Darauf wird die Flüssigkeit aufgekocht, von dem Ungelösten abfiltrirt, und in gelinder Wärme verdunstet, wobei immer eine schwache Gasentwickelung stattfindet. Wenn die Flüssigkeit sich zu färben anfängt und eine zwiebelrothe Farbe bekommen hat, nimmt man sie aus dem Wasserbade und vermischt sie, wenn ihre Temperatur auf $+70^0$ gesunken ist, mit kaustischem, vorher mit Wasser verdünntem Ammoniak, was jedoch nicht in grösserer Menge zugesetzt wird, als dass die Flüssigkeit einen so schwachen Geruch davon bekommt, dass er eben hinreicht, um

Digitized by Google

bemerkt zu werden. Ein Ueberschuss von Ammoniak zerstört das Murexid. Ebenso wird es auch nicht bei einer Temperatur über +70° oder bei einer viel niedrigeren Temperatur gebildet. Ist die Temperatur durch Zumischung von Ammoniak zu sehr erniedrigt, so kann man ein gleiches Volum kochendes Wasser zumischen. Dies kann den Vortheil herbeiführen, dass das Murexid aus der schwächeren und langsamer erkaltenden Flüssigkeit langsamer und in grösseren und regelmässigeren Krystallen anschiesst. Neben dem Murexid fällt nun auch Pulver von röthlichem Uramil nieder, welches mit kaltem, verdünnten Ammoniak weggewaschen wird. Ein Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zu der Mutterlauge von dem Murexid veranlasst eine vollkommenere Ausscheidung desselben.

Das Murexid hat folgende Eigenschaften: Seine Krystalle sind kleine, selten 3-4 Linien lange, vierseitige Prismen, an denen 2 Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer, metallisch grünes Licht reflectiren, während die beiden anderen Flächen eine Einmischung von Braun zeigen. Im Durchsehen sind sie granatroth. Sie liefern ein rothes Pulver, welches unter dem Polirstein einen grünen Metallglanz bekommt. Der Geschmack des Murexids ist nicht angegeben worden. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, welches jedoch eine Purpurfarbe davon annimmt. Von kochendem Wasser wird es in grösserer Menge aufgelöst, so dass es beim Erkalten daraus anschiesst. Von Alkohol und Aether wird es gar nicht aufgelöst. Eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser färbt sich wenig

Digitized by Google

davon und kann daher zum Ausfällen und Auswaschen des Murexids mit Vortheil angewandt werden. Von kaustischem Kali wird es mit einer ausgezeichnet schönen blauen Farbe aufgelöst. Von Säuren wird es zersetzt auf die weiter unten angegebene Art.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	34,093	6	12	34,26
Stickstoff	32,813	5	10	33,06
Wasserstoff	3,000	6	12	2,79
Sauerstoff	30,094	4	8	29,89.

Nicht weniger als 5 verschiedene Analysen haben so übereinstimmende Resultate ergeben, dass man die relative Anzahl von Atomen seiner Elemente als erwiesen betrachten kann. Aber mit Sicherheit die wahre rationelle Formel seiner Zusammensetzung zu geben, ist unmöglich. Ist es ein Oxyd mit einem ternären Radical? Dann ist es wahrscheinlich ein Hydrat von diesem Oxyd $=(C^6N^5H^4+3O)+\dot{H}$. Ist es ein Ammoniaksalz? Dann würde es bestehen aus $\dot{N}H^4+C^{12}N^8H^4O^7$. Aber durch Säuren oder Alkalien kann daraus keine Säure der Art erhalten werden. Ist es ein Amid? Als ein solches wird es von **Liebig** und **Wöhler** betrachtet. In diesem Fall sollten Säuren, wenn sie damit behandelt werden, daraus Ammoniak ausziehen, und einen Körper $=C^6N^3H^2+5O$ abscheiden. Es verhält sich in diesem Fall in so fern den Amiden gleich, dass sowohl Säuren wie Alkalien daraus Ammoniak entwickeln, aber es hat nicht nur der Körper, welcher dann abgeschieden wird (**Prout's** Purpursäure) eine andere

Digitized by Google

Zusammensetzung, sondern es entstehen dabei zugleich noch mehrere andere Körper, als Ammoniak und Purpursäure. Dies könnte wohl so erklärt werden, dass der problematische Körper $C^6N^5H^2O^5$ bei seiner Abscheidung in andere zersetzt werde; aber dieselbe Erklärung lässt sich noch einfacher auf das Murexid anwenden, wenn man es als das Hydrat eines Oxyds mit ternärem Radical betrachtet, so dass es, gleichwie alle oben erwähnten Körper, durch Säuren und Alkalien in mehrere andere Körper zersetzt wird, unter denen Ammoniak eins der Zersetzungsproducte ist. Wir haben also noch keinen Ausgangspunkt, um eine wahrscheinliche Ansicht über seine Zusammensetzungsart aufzustellen. Vielleicht gibt es noch eine andere Alternative, dass es nämlich aus 2 organischen Oxyden besteht, die mit einander chemisch verbunden sind, und von welchen vielleicht noch keins bekannt ist.

Zersetzung des Murexids durch Säuren und Alkalien. Wird Murexid in einer Lösung von Kalihydrat aufgelöst und gekocht, bis die blaue Farbe verschwunden ist, so fällt bei der Sättigung des Kali's mit Säuren Prout's Purpursäure nieder. Bei dem Kochen entwickelt sich Ammoniak.

Wird Murexid in kochendem Wasser aufgelöst und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt, so fällt ebenfalls derselbe Körper nieder.

Dieser Körper besitzt, ausser seiner Löslichkeit in Alkali und auch Ammoniak, keine eigentlichen Eigenschaften einer Säure, und gibt mit Alkalien keine der Neutralität fähige Verbindungen. Aus diesem Grunde hat er einen anderen

Digitized by Google

Namen erhalten, nämlich *Murexan*, abgeleitet von dem vorhergehenden.

Er fällt in röthlichen, weissgelben oder weissen, perlmutterglänzenden Schuppen nieder, die, um sie völlig farbenlos zu erhalten, noch ein Mal in kaustischem Kali aufgelöst und daraus wieder ausgefällt werden. Dann erhält man das Murexan in Gestalt eines weissen, lockeren Pulvers, welches von seideglänzenden, microscopischen Krystallen ausgemacht wird. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber unverändert löslich in concentrirter Schwefelsäure, aus der es durch Wasser gefällt wird. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	33,614	6	33,64
Stickstoff	25,723	4	25,97
Wasserstoff	3,711	8	3,66
Sauerstoff	36,952	5	36,73.

Atomgewicht = 1362,60. Es kann entweder als $2C^3N^2H^4 + 5O$ oder als $(C^6N^4H^6 + 4O) + \dot{H}$ betrachtet werden.

Die Körper, welche neben Ammoniak und Murexan gebildet werden, sind nach Liebig's und Wöhler's Versuchen Alloxan, Alloxantin und Harnstoff. Sie berechnen danach, dass von 4 Atomen Murexid und 11 Atomen Wasser, $= 24C + 20N + 46H + 27O$, entstehen:

2 Atome Alloxan	=	$8C + 4N + 8H + 10O$
2 Atome Alloxantin	=	$8C + 4N + 10H + 10O$
1 Atom Harnstoff	=	$2C + 4N + 8H + 2O$
1 Atom Murexan	=	$6C + 4N + 8H + 5O$
2 Doppelat. Ammoniak	=	$4N + 12H$
	=	$24C + 20N + 46H + 27O.$

Digitized by Google

Nach dieser Berechnung muss aus 4 Theilen Murexid ein wenig mehr als 1 Theil Murexan erhalten werden, was auch dadurch bestätigt zu werden scheint, dass sie von 8,01 Theil trocknen Murexid 2,46 Theile Murexan erhielten, aber in einem anderen Versuche gaben 6,7 Theile Murexid 3,15 Theile Murexan, was fast doppelt so viel ist, als nach dieser Berechnung erhalten werden dürfte.

Was Prout Veranlassung gab, das Murexid als ein Salz von Murexan und Ammoniak zu betrachten, war einerseits die Zersetzung desselben in diese durch Säuren, anderseits die Wiederbildung desselben aus diesen; hierzu ist jedoch der Zutritt der Luft erforderlich.

Wird das Murexan in Ammoniak aufgelöst, so bekommt man eine farblose Flüssigkeit, die in der Luft allmälig von oben nach unten roth wird, und unterstützt man dieses durch Verdunstung in gelinder Wärme, so schiesst Murexid daraus an, dessen Bildung aus Folgendem zu ersehen ist:

2 Atome Murexan	$= 12C + 8N + 16H + 10O$
1 Doppelat. Ammoniak	$= 2N + 6H$
Sauerstoff aus der Luft	$= 3O$
	$= 12C + 10N + 22H + 13O.$
bilden:	
2 Atome Murexid	$= 12C + 10N + 12H + 8O$
5 Atome Wasser	$= 10H + 5O$
	$= 12C + 10N + 22H + 13O.$

Stellt man den eben angeführten Versuch mit einer so verdünnten Flüssigkeit an, dass die Oxydirung der darin aufgelösten Stoffe, welche ziemlich rasch vor sich geht, diesen Punkt überschrei-

tet, so verschwindet die Farbe, und das Endresultat wird, dass die Flüssigkeit oxalursaures Ammoniak enthält, dessen Entstehung leicht daraus erklärlich ist, dass 1 Atom Murexan durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff und Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff 1 Atom Oxalursäure bildet, was voraussetzt, dass auf 2 Atome Murexan 3 Atome Sauerstoff absorbirt werden, um Murexid zu bilden, und 6 Atome, um Oxalursäure zu bilden. In dem ersteren Fall geht der Stickstoff des Ammoniaks mit in die Verbindung, in dem letzteren dagegen wird davon wieder Ammoniak gebildet.

Ein vorzüglich bemerkenswerther Versuch, der hiermit in nahem Zusammenhange zu stehen scheint, ist folgender: Wird Uramil in mit vielem Wasser verdünntem Kalihydrat aufgelöst und erhitzt, bis dieses völlig mit Uramil gesättigt ist, so bekommt man eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die fast noch schneller, als eine Indigküpe, Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und nach 12 bis 24 Stunden dunkelgrüne, metallisch glänzende Prismen absetzt, die dem Murexid ausnehmend ähnlich sind. Diese Krystalle enthalten Kali und sind härter und durchsichtiger, als Murexid. Die Mutterlauge ist neutral und enthält entweder mesoxalsaures oder alloxansaures Kali. Diese höchst merkwürdige Verbindung ist nicht genauer untersucht worden. Es ist jedoch klar, dass sie den Schlüssel für die Ansicht von der richtigen Zusammensetzungsart des Murexids gibt. Sie spricht für die Ansicht, dass das Murexid wirklich ein Ammoniaksalz von einer rothen Säure ist, die mit Leichtigkeit zerstört wird, wenn man versucht, sie abzuscheiden,

Digitized by Google

und dass das hier erwähnte Kalisalz dieselbe Säure, auf indirectem Wege hervorgebracht, enthält. Wenn das Uramilkali, welches durch Sättigung eines sehr verdünnten Kalihydrats mit Uramil erhalten wird, $= \dot{K} + 3C^4N^3H^5O^3$ ist, so entstehen aus 2 Atomen von diesem Salz, unter Absorption von 6 Atomen Sauerstoff, 1 Atom alloxansaures Kali, 1 Atom $\dot{K} + C^{12}N^{10}H^4O^7$ und 7 Atome Wasser, oder 4 Atome Uramil bilden 1 Atom Alloxansäure, 1 Atom der rothen Säure und 7 Atome Wasser, denn:

1 Atom Alloxansäure	$= 4C + 2N + 2H + 4O$
1 Atom rothe Säure	$= 12C + 10N + 4H + 7O$
7 Atome Wasser	$= 14H + 7O$
	$= 16C + 12N + 20H + 18O.$
Davon gehen ab 6 At. Sauerstoff . .	$= 6O$
bleiben 4 At. Uramil	$= 16C + 12N + 20H + 12O.$

Wir dürfen also hoffen, dass diese Untersuchung von den ausgezeichneten Chemikern, die diese Verbindung entdeckt haben, bald ausgeführt werde.

Ich babe nun den bewundernswürdig reichen Schatz von Thatsachen dargelegt, welche in dieser ausgezeichneten Arbeit, die dessen ungeachtet bei Weitem noch nicht vollendet genannt werden kann, und von der wir mit gespannter Aufmerksamkeit die versprochene Fortsetzung erwarten, enthalten sind. Es bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Art, nach welcher Liebig und Wöhler die Zusammensetzung eines Theils dieser Körper betrachten, zu sagen. Ich habe sie im Vorhergehenden von dem Gesichtspunkte or-

Digitized by Google

ganischer Oxyde mit ternären Radicalen dargestellt, um gleich von Vorne herein die Anwendung einer Ansicht zu begründen, die nach meiner Meinung allen anderen vorgezogen zu werden verdient, wenn sie auch in verschiedenen Fällen mit demselben Fehler behaftet sein kann, wie wenn man, bei der Betrachtung der Verbindungen des Aethyloxyds mit Pflanzensäuren, das für das Oxyd von einem einzigen Radical genommen hätte, was eigentlich die Verbindung der Oxyde von 2 Radicalen ist. Aber man darf nicht übersehen, dass die Anwendung richtiger Ansichten partielle Irrthümer veranlassen kann, und doch keinesweges aus diesem Grunde verdienen, dass ihnen andere vorgezogen werden wo solche partielle Unrichtigkeiten aus dem Grunde nicht zu befürchten sind, weil die Grundansicht selbst eine künstliche ist, und also alle Resultate, zu denen sie führen, willkührliche sind.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 562, angeführt, dass Liebig und Wöhler die Harnsäure als eine Verbindung von Harnstoff und einem aus $C^8N^4O^4$ bestehenden Körper betrachten. Diesen Körper nennen sie *Uril* und betrachten ihn als eine Grundverbindung, mit welcher die Zersetzungen geschehen, während die damit verbundenen Körper abgeschieden werden. Nach dieser Ansicht ist, wenn $U = C^8N^4O^4$:

Alloxan	$= U + 2O + 4\dot{H}$
Alloxantin	$= U + O + 5\dot{H}$
Alloxantin-Amid	$= U + NH^3 + 4\dot{H}$
Uramil . . .	$= U + NH^3 + 2\dot{H}$
Thionursäure	$= U + NH^3 + 2\dot{H} + 2O + 2\dot{S}$.

Auf den Grund dieser Ansicht ist die Atomzahl der meisten von ihnen analysirten Körper verdoppelt worden, so dass die Säuren als mit 2 Atomen Basis neutrale Salze gebend betrachtet werden, anstatt dass gerade dieser Umstand den Verdacht der Unrichtigkeit einer Ansicht hätte veranlassen müssen, welche zu Verhältnissen führt, die sich wesentlich abweichend zeigen von den gewöhnlichen chemischen Proportionen.

Fruchtwasser von Frauen.

Voigt *) hat das Fruchtwasser von zwei während der Schwangerschaft verstorbenen Frauen untersucht. Das eine (1) war von einer 40jährigen im vierten Monate schwangeren, starken Frau, die an Pneumonie starb; es war klar und durchsichtig, geruchlos, fade und etwas salzig schmeckend, völlig neutral, von 1,0182 specif. Gewicht, und beim Schütteln stark schäumend. Beim Kochen coagulirte es, was durch Zusatz von Essigsäure vermieden werden konnte. Durch Quecksilberchlorid und neutrales essigsaures Blei wurde es stark, und durch Barytsalze, Kalkwasser und oxalsaures Ammoniak schwach gefällt.

Das andere (2) war von einer cachectischen, im 6ten Monate schwangeren Frau. Es war trübe, gelblich, von 1,0092 specif. Gewicht, durch Filtration nicht klar werdend, durch Kochen dick und schleimig werdend, ohne ein Coagulum abzusetzen. Die Reactionen waren im Uebrigen denen des vorhergehenden gleich. Die Analysen ergaben:

	1	2
Wasser	979,45	990,29

*) Müller's Archiv der Physiologie, 1837, I, 69.

Alkoholextract (Thierstoff mit milchsaurem Natron	3,69	0,34
Kochsalz	5,95	2,40
Albumin	10,77	6,67
Schwefelsaures Alkali und phosphorsaure Kalkerde (Verlust eingerechnet)	0,14	0,37.

Dieses Resultat weicht sehr von dem von Fromherz unlängst mitgetheilten ab; aber seine Analyse wurde mit solchem Fruchtwasser angestellt, wie es bei der Geburt und dem Springen der Eihäute ausgeflossen war, was anzudeuten scheint, dass diese Flüssigkeit bei dem zunehmenden Alter der Frucht verändert wird.

Donné *) hat bemerkt, dass die frisch genommene Milch von einer Frau, Kuh, Eselin und Ziege immer alkalisch ist. Ich habe gefunden, dass die Kuhmilch Lackmuspapier röthet. Milch.

Bley **) hat einige Versuche mit dem Käsegift und Metwurstgift angestellt. Ich weise auf seine Abhandlung hin, die zu keiner eigentlichen Kenntniss über das, was das eigentlich giftige darin ist, führt. Käsegift.

Bekanntlich bereiten einige asiatische Volksstämme spirituöse Getränke aus Pferde- und Eselsmilch. Hess ***) hat zu zeigen gesucht, dass auch die Kuhmilch diese Eigenschaft besitzt, in Gährung überzugehen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Hervorbringung von Alkohol, welchen er abdestillirte, reinigte und analysirte, und dessen Zusammensetzung er mit der des ge- Milchzucker, erleidet die Weingährung.

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 446.

**) Brandes's Archiv der Pharmacie, X, 272.

***) Poggend. Ann. XXXI, 194.

41 *

wöhnlichen Weinalkohols vollkommen übereinstimmend fand. Dabei ist es der Milchzucker, welcher die Gährung erleidet, und Milch, in der man Milchzucker aufgelöst hat, liefert mehr Alkohol, als Milch ohne diesen Zusatz. Um Milch in Gährung zu bringen, bedarf es keiner Hefe, die Milch geräth in Gährung, wenn die Temperatur nur nicht zu niedrig ist.

Diese Angaben verdienen Aufmerksamkeit. Es ist bekannt, dass eine Lösung von Milchzucker in Wasser durch zugemischte Hefe nicht in Gährung kommt, dass er aber mit Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt werden kann, und dann der Gährung fähig ist. Man könnte dann fragen: gibt es einen anderen Körper, welcher das Ferment für den Milchzucker ist, oder wird der Milchzucker durch den Einfluss der übrigen Bestandtheile der Milch erst in Traubenzucker umgewandelt?

Ich bin weit entfernt, die Richtigkeit der eben mitgetheilten Beobachtung bestreiten zu wollen; aber ich halte bestimmtere Nachweisungen der Umstände für nöthig, unter welchen die Gährung stattfindet, bevor sie völliges Vertrauen verdienen kann. In den Ländern, wo man im Sommer geronnene Milch als gewöhnliches Nahrungsmittel gebraucht, werden jeden Sommer viele Millionen Portionen von Milch 6, 8 bis 10 Tage lang in Gefässen von Holz, Steingut oder Glas zum Gerinnen stehen gelassen, und niemals hat die allgemeine Erfahrung darin eine Luftblase bemerkt, wodurch stets die dichte, obenaufliegende Schicht von Rahm erhoben werden müsste. Die Gährung der Kuhmilch ist also ein wenigstens höchst un-

Digitized by Google

gewöhnliches Phänomen, und die Umstände, durch welche sie bedingt wird, treffen folglich höchst selten ein. Welche können wohl diese Umstände sein? Ist dazu eine höhere Temperatur erforderlich, als die Luft während den wärmsten Sommermonaten hat?

Schönlein*) beobachtete, dass die von Typhuskranken durch den Mastdarm ausgeleerten Fäces kleine microscopische Krystalle enthielten, die er, da sie vorher nicht bemerkt worden waren, characteristisch für diese Krankheit hielt, und nach ihm phosphorsaure und schwefelsaure Kalkerde enthalten. Gluge hat seitdem den Koth von gesunden Menschen und verschiedenen Thieren mit einem Microscop, welches eine 250fache Diametralvergrösserung gab, untersucht, und sie ebenfalls darin gefunden, wie wohl sie nicht so gross, wie im Typhus werden. Gluge leitet sie von einer Substanz aus der Galle her. — Diese Krystalle sind meistentheils phosphorsaure Ammoniak-Talkerde; man weiss, dass sich dieses Salz bisweilen zu wirklichen Darmsteinen ansammelt. Die Flüssigkeiten in dem Darmkanal enthalten so viel phosphorsaure Talkerde, dass, wenn der Koth mit sehr wenig warmem Wasser ausgelaugt wird, dieses Salz nach einigen Stunden daraus anschiesst, entstanden durch eine anfangende Ammoniakbildung. Dies ist die Ursache, warum Gluge sie bei Thieren nicht in dem Inhalt des Anfangs vom Darmkanal fand, sondern erst, nachdem sich Ammoniak gegen das Ende desselben

Krankheitsproducte, Krystalle in den Fäces.

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. VIII, 302.

durch freiwillige Veränderung jenes Inhalts gebildet haben konnte.

Krystalle im Herzen.

Donné*) fand sowohl auf der äusseren als auf der inneren Seite des Herzens eines Todten unter der Membran, die das Herz umkleidet, Krystalle, die unlöslich in Wasser waren, mit Salpetersäure ausgezogen werden konnten, und kohlensaure Kalkerde zu sein schienen. Die Verstorbene war eine junge Frau, die durch Grünspahn vergiftet war.

Vogel**) hat die molkenähnliche Stuhlausleerung von Cholerakranken untersucht. Sie ist so stark alkalisch, dass sie Curcumapapier braun färbt. Durch Filtrirung konnte der Stoff, welcher sie trübe machte, abgeschieden werden. Er verhielt sich wie coagulirtes Albumin.

Durch Destillation der filtrirten Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme wurde ein Destillat erhalten, welches nach Fischen roch, und sehr viel kohlensaures Ammoniak enthielt und ausserdem eine thierische Substanz, die durch Salpetersäure roth wurde. Beim Verdunsten der rothen Lösung in gelinder Wärme wurde die Farbe während der Concentrirung noch tiefer, und am Ende schoss daraus kohlensaures Ammoniak an. Der rothe abgegossene, mit Salpetersäure verbundene Stoff war sehr flüchtig und konnte beim Erhitzen in einem Glasrohr ganz ohne Rückstand von Kohle verflüchtigt werden, wobei er einen starken Fischgeruch verbreitete.

Die Flüssigkeit, von der dieses abdestillirt wor-

*) L'Institut, № 215, p. 199.

**) Journ. für pract. Chemie, XI, 253.

Digitized by Google

den war, enthielt Spuren von Albumin, Schleim, kohlensaurem, phosphorsaurem und wenig schwefelsaurem Natron, so wie Chlorkalium und Chlornatrium.

Der Inhalt des Mastdarms eines an der Cholera Verstorbenen, enthielt sehr viel Albumin und war stark alkalisch, wodurch der Schwefelgehalt des Albumins in Wasserstoffsulfid verwandelt worden war, welches letztere sich beim Erhitzen der Masse lange Zeit mit unerträglichem Geruch entwickelte, am Ende aber doch aufhörte. Neben dem grösseren Gehalt an Albumin fanden sich im Uebrigen darin dieselben festen Stoffe, wie die vorhergehenden.

Ueber den Eiter sind mehrere Arbeiten mitgetheilt worden. Güterbock*) hat eine Monographie herausgegeben, die den Preis der medicinischen Facultät zu Berlin gewonnen hat, worin er die physischen und chemischen Eigenschaften des Eiters untersucht, so wie auch die Art, wie sich die Granulation in Geschwüren bildet. Eiter.

Eiter von gewöhnlicher Consistenz und guter Beschaffenheit hat 1,030 specif. Gewicht. Es ist also geringer, als das von Blut, das über 1,050 steigt, und höher, als das von Blutwasser, welches nicht über 1,029 geht. Er besteht aus einer klaren Lösung, worin Kügelchen von hell gelblicher Farbe schwimmen, die aber einen sehr verschiedenen Durchmesser haben. Die häufigsten dieser Kügelchen haben ungefähr doppelt so grossen Durchmesser, wie die Farbstoffkügelchen im Blute; die kleinsten darunter sind bisweilen äusserst klein und erfordern eine 250 bis 300fache Vergrösse-

*) Dissertatio de pure. Berolini, 1837.

rung, um entdeckt zu werden. Die grossen umschliessen gewöhnlich mehrere sehr kleine Kerne. Die Form der grösseren nähert sich im Allgemeinen beinahe der sphärischen, andere sind platt aber cirkelrund, andere zeigen sich wieder mit umgebogenen und unebenen Rändern. In neueren Zeiten hat man diesen Kügelchen in thierischen Flüssigkeiten eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken angefangen. Mit Ausnahme der im Blute, worin sie einer bestimmten und unveränderlichen Regelmässigkeit unterworfen zu sein scheinen, sind sie wohl in den meisten anderen Fällen für nichts anderes zu halten, als für Präcipitatformen von in der Flüssigkeit unlöslichen, durch Wasser aufgeweichten, thierischen Stoffen, und kommen deshalb in dieselbe Kategorie, wie die Kügelchen, Scheiben und Ringe, die das Microscop in nicht krystallinischen unorganischen Niederschlägen entdeckt.

Es ist äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, in dem Eiter den Niederschlag von der Lösung, worin sie aufgeschlämmt sind, zu scheiden. Filtrirung glückt nicht; das was durchgeht, ist milchig, und das, was auf dem Papier zurückbleibt, verstopft dieses bald. Die Masse fault, bevor noch die Filtrirung bemerkenswerth vorgeschritten ist. Was eine anhaltende sehr niedrige Temperatur und Geduld ausrichten können, scheint nicht versucht zu sein. Wenn, wie es bisweilen der Fall ist, die Kügelchen in dem Eiter untersinken, so hat man eine klare, gelbliche Flüssigkeit obenauf.

Diese Flüssigkeit, welche die allgemeinen und gewöhnlichen Bestandtheile des Bluts zu enthalten scheint, enthält ausserdem eine eigene Sub-

Digitized by Google

stanz, die **Güterbock** *Pyin* (von πυς, Eiter) Pyin.
nennt, die aber auch in Schleim und anderen Flüssigkeiten enthalten sein soll. Wird die Flüssigkeit aufgekocht, so coagulirt sie und setzt Albumin und Pyin ab; wird sie aber vorher mit Essigsäure vermischt, so hält diese das Albumin aufgelöst, und das Pyin fällt nieder, von dem noch mehr gerinnt, wenn man die Flüssigkeit erhitzt. Es gleicht in dieser Beziehung dem Käsestoff, aber es soll sich davon durch andere Eigenschaften unterscheiden. Das Pyin hat auch einige Aehnlichkeit mit dem Knorpelleim (Chondrin, Jahresb. 1838, S. 364) darin, dass es durch eine Alaunauflösung ausgefällt wird, ohne dass es, wie dieser, durch einen neuen Zusatz von Alaunauflösung wieder aufgelöst werden kann. — Das Pyin kann von Albumin geschieden werden, wenn man ihre gemeinschaftliche Auflösung im Eiter-Serum durch Alkohol fällt und den Niederschlag mit Wasser wäscht, worin sich das Pyin, mit Zurücklassung von Albumin, auflöst. Die Lösung in Wasser enthält ein wenig Albumin, welches durch Coagulirung beim Kochen abgeschieden werden kann, worauf das Pyin in der geklärten Flüssigkeit allein zurückbleibt. Seine Eigenschaften in trocknem Zustande sind nicht untersucht worden. — Die Lösung in Wasser wird durch Essigsäure gefällt, aber der Niederschlag löst sich in mehr Essigsäure wieder auf. Salzsäure, in seine Lösung in Wasser getropft, gibt anfänglich einen Niederschlag; aber ein wenig mehr Säure löst das Gefällte wieder auf, und diese Lösung gibt mit Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag, woher hauptsächlich die Verschie-

Digitized by Google

denheit von Käsestoff genommen wird, so wie auch davon, dass der mit Essigsäure im Kochen geronnene Niederschlag nicht von concentrirter Essigsäure aufgelöst wird. Alaun ist dafür ein weit empfindlicheres Fällungsmittel, als Essigsäure; denn eine so schwache Lösung, dass sie von letzterer nicht getrübt wird, wird von dem ersteren getrübt.

Die Analyse des Eiters geschah um seine eintretende Fäulniss zu vermeiden, durch Behandlung mit Alkohol, und gab auf 100 Theile:

In Alkohol Unlösliches, nämlich Albumin, Pyin und Bestandtheile der Kügelchen	7,4
Fett, nur in kochendem Alkohol löslich	1,6
In kaltem Alkohol lösliche Stoffe, als Fett, milchsaure Salze und extractive Stoffe	4,3
Wasser	86,1
	99,4

100 Theile getrockneten Eiters hinterliessen nach dem Verbrennen 0,8 Th. Asche, von der 0,7 die gewöhnlichen, in thierischen Flüssigkeiten vorkommenden, in Wasser löslichen Salze waren, und 0,1 phosphorsaure Erden, kohlensaure Kalkerde und Spuren von Kieselerde, aber ohne einen bemerkbaren Gehalt an Eisenoxyd.

Diese Analyse lässt natürlicherweise viele Fragen unbeantwortet. Welche ist, z. B. die Zusammensetzung der Kügelchen? Güterbock fand, dass sie sich in Essig auflösen mit Zurücklassung ihrer Kerne, die darin unlöslich waren, und von denen er nicht mit Sicherheit ausmitteln konnte, ob sie sich in Kalihydrat auflösten. Die Lösung in Essigsäure wurde durch Kaliumeisencyanür gefällt, was also einen eiweissartigen Bestandtheil

anzeigte. Ob aber diese Kügelchen auch Pyin enthielten, ist nicht untersucht worden. — Dass Eisen in dem Eiter fehlt, ist sehr merkwürdig, wenn es sich bestätigt. Die Kügelchen scheinen dann zu bestehen theils aus dem albuminösen, vom Eisen geschiedenen Stoff aus dem Farbstoff des Bluts, dessen Eigenschaft, von einer salzhaltigen Albuminlösung nicht gelöst zu werden, sie beibehalten, theils aus anderen Rückständen von dem durch die Suppuration zerstörten thierischen Gewebe.

In Betreff der Unterscheidungszeichen von Eiter und Schleim, die in der Heilkunde so wichtig sind, hat Güterbock die vorgeschlagenen älteren Wege geprüft. Von diesen findet er nur die älteste oder die Wasserprobe, bei der der Schleim auf dem Wasser schwimmt und der Eiter darin untersinkt, zwar nicht völlig zuverlässig, jedoch als die einzige, welche anwendbar ist. Alle übrigen haben bei seinen Versuchen andere Resultate gegeben, als die Entdecker derselben angegeben hatten. Am Schluss gibt er eine eigene an, die, wenn sie sich bewährt, einfach und leicht in Anwendung zu bringen ist. Sie gründet sich auf die Beobachtung, dass der Schleim wenig oder kein Fett enthält, während in dem Eiter sehr viel davon vorkommt. Trocknet man ein wenig von der zu untersuchenden Flüssigkeit auf dem Ende eines Metalldrahts ein und verbrennt es an der Flamme eines Lichts, so brennt der Schleim schwierig, entweder ohne Flamme oder mit einer wenig leuchtenden und schwachen, während dagegen der Fettgehalt in dem trocknen Eiter sich durch das Hervorbrechen einer klaren, leuchten-

Digitized by Google

den Flamme zu erkennen gibt. Will man noch genauer verfahren, so behandelt man die verdunstete Flüssigkeit mit Aether, welcher dann wenig Spuren von Fett aus dem Schleim, aber sehr viel aus dem Eiter zurücklässt.

Die Untersuchung des Granulations-Verlaufs ist besonders interessant, aber sie liegt ausser dem Bereiche dieses Berichts, so lange die Chemie nicht tiefer, als jetzt, in den Verlauf der lebenden Processe einzudringen vermag.

Eine generellere, aber nicht mit so bestimmten Resultaten durchgeführte Analyse des Eiters ist von Bonnet*) angestellt worden, welcher darin nichts Anderes fand, als die gewöhnlichen Bestandtheile des Bluts, Eisen mit inbegriffen.

Ueber das Verhalten des Eiters und seiner Kügelchen sind mehrere Beobachtungen mitgetheilt worden, erstlich von Donné**) welcher glaubt, dass die Eiterkügelchen vermischt seien mit Fibrinkügelchen, die sich in Essigsäure auflösen, und mit anderen darin unlöslichen Kügelchen; ist der Eiter mit Blut vermischt, so soll dies dadurch entdeckt werden, dass die Säure die Blutkügelchen auflöst, aber die letztere Art von Eiterkügelchen zurücklässt; ferner von Mandl***), welcher ebenfalls glaubt, dass die Eiterkügelchen von mehrfacher Art seien. Aber diese Beobachtungen sind im Allgemeinen so unbestimmt, dass daraus kein positives Resultat gezogen werden kann.

*) Gazette med. de Paris, 1837, № 38.

**) L'Institut, № 215, p. 109.

***) L'Institut, № 220. Suppl. p. 343, und Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 126.

Digitized by Google

Brett*) hat Untersuchungen über die Auswurfsmaterie in Brustkrankheiten mitgetheilt. Der Schleim enthält kein Albumin und nur wenig Fett. Der mit Eiter vermischte Auswurf enthält Albumin und Fett. Die Tuberkeln bestehen aus Albumin, theils coagulirt und theils löslich. Lungen-Auswurf.

Brandes**) hat ein Concrement untersucht, welches sich in der Nase einer 75jährigen Frau gebildet hatte, und durch chirurgische Hülfe herausgezogen werden musste. Es bestand aus: Nasenconcrement.

Phosphorsaurer Kalkerde	79,56
Kohlensaurer Kalkerde	6,41
Kochsalz	0,58
Thierischer Substanz	4,52
Wasser	8,93
	100,00

v. Bibra***) hat einen Gallenstein von einem Menschen untersucht, der, neben den gewöhnlichen Bestandtheilen, 1½ Procent eisenhaltiger Thonerde und 1,4 Procent kohlensaurer Kalkerde enthielt. Gallenstein.

Brande†) hat zwei Fungi medullares untersucht, wovon der eine in der Bauchhöhle und der andere in der Brusthöhle gebildet war. Sie bestanden aus einem faserigen, in Zellen vertheilten Gewebe, welches eine dicke emulsive, dem Gehirnmark nicht unähnliche Flüssigkeit einschloss, die beim Zerreiben des Gewebes ausfloss. Fungus medullaris.

Das Gewebe derselben ist von eigner Natur. Es schwillt in Essigsäure auf, ohne sich darin

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 729.

**) Archiv der Pharmac. XI, 157.

***) Journ. für pract. Chemie, XII, 311.

†) Pharmac. Centralblatt, 1837, 585.

Digitized by Google

aufzulösen oder dadurch in Wasser löslicher zu werden. Salzsäure löst es in der Wärme zu einer dunklen Flüssigkeit auf, aus der es durch Wasser wieder gefällt wird. Auch löst es sich in Kalihydrat, und kann daraus mit Essigsäure gefällt werden.

Die emulsive Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit und setzt ein weisses Coagulum ab, welches die Hauptmasse davon ausmacht. Das geklärte Liquidum verhält sich wie ein verdünntes Blut. Das Coagulum besteht aus zwei Arten von Fett, die mit kochendem Alkohol ausgezogen werden können, und einem albuminösen Stoff, der in Essigsäure aufschwillt, worauf er sich durch fortgesetzte Digestion in Wasser auflösen lässt, und diese Lösung gibt dann die gewöhnlichen Reactionen von Albumin. Dieser macht den grössten Theil davon aus, aber die Essigsäure lässt noch eine andere, kleinere Portion davon ungelöst zurück, die sich in Kalihydrat auflöst. Salzsäure löst beide zu einer schwarzblauen Flüssigkeit auf, die ohne Trübung mit Wasser verdünnt werden kann, wobei sie farblos wird. Die Auflösung des Fetts in kochendem Alkohol setzt beim Erkalten ein wachsartiges Fett ab, und die rückständige Flüssigkeit liefert beim Verdunsten ein schmieriges Fett, aber beide können nicht krystallinisch erhalten werden. Es ist ein wenig Phosphor darin enthalten, jedoch nicht so viel, dass die nach starker Erhitzung in einem offenen Gefäss zurückbleibende Kohle sauer reagirt.

Osteosarcom. Toulmouche *) hat ein Osteosarcom vom

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 679.

Schenkelknochen untersucht. Es bildete eine eigene unregelmässige Cavität, die inwendig mit einer glätten Haut bekleidet war und ungefähr 6 Pfund einer Flüssigkeit einschloss, welche trübe, roth, dickflüssig und geruchlos war, die Consistenz von Melasse und ein specif. Gew. von 1,030 hatte.

Sie coagulirte nicht beim Quirlen, sondern schäumte wie Eiweiss. Sie fing bald an zu faulen und stinkend zu werden. Mit Wasser verdünnt und erhitzt, setzte sie Albumin und Farbstoff des Bluts ab, so dass nachher beim Filtriren die Flüssigkeit wenig gefärbt durchging. Sie reagirte sauer und gab mit concentrirtem Alkohol noch eine Portion eines röthlichen Niederschlags, aus dem aber nur der Farbstoff des Bluts mit Wasser ausgewaschen werden konnte. Diese Flüssigkeit verhielt sich der sauren rothen Flüssigkeit, welche durch starkes Auspressen von fein zerhacktem frischen Fleisch erhalten wird, ziemlich gleich.

Enchondrom.

Müller *) hat eine Art Krankheit beschrieben, die bisweilen an den Knochen entsteht, und die er auch ein Mal an der Speicheldrüse unter dem Ohre gefunden hat. Er nennt sie *Enchondrom*. Sie besteht in einem schwammartigen Auswuchs, gebildet aus einem faserigen, häutigen, in Zellen vertheilten Gewebe und gefüllt mit einer graulichen, gelatinösen Substanz, die daraus leicht abzulösen ist. Im Ansehen, auch unter dem Microscop, gleicht sie der Knochensubstanz von sogenannten Knorpelfischen. In Alkohol bleibt sie klar, und unter dem zusammengesetzten Micros-

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 684.

cop erkennt man darin dieselben ovalen und runden, halbdurchsichtigen kleinen Körper, die sich in dem Knorpel finden. Gewöhnlich enthält sie zugleich kleine Stücke oder Krümchen von Knochen. Beim Kochen verwandelt sie sich in Leim, aber dieser Leim ist nicht Knochenleim, sondern Knorpelleim, Chondrin.

Thierische Stoffe, theils von verschiedenen niederen Thierklassen, theils durch Reagentien hervorgebracht. Leberthran.

Marder *) hat den Leberthran (*Oleum jecoris Aselli*) untersucht und dabei seine besondere Aufmerksamkeit auf die Entdeckung von Jod und Brom (Jahresb. 1838, S. 379.) gerichtet, ohne jedoch durch Versuche, die zweckmässig zu sein scheinen, Spuren derselben entdecken zu können. Dagegen fand er darin Spuren von Chlorcalcium und Chlornatrium. Er schliesst daraus, dass nicht in allem Leberthran Jod enthalten sei.

Leim und Chondrin.

Mulder **) hat den Leim von Hirschhorn, Hausenblase und roher Seide analysirt und folgende Resultate erhalten:

	Hirschhorn.	Hausenblase.	Rohe Seide.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	50,048	50,757	49,491	18	49,462
Wasserstoff	6,477	6,644	6,357	28	6,281
Stickstoff	18,350	18,313	19,190	6	19,093
Sauerstoff	25,125	24,286	24,962	7	25,164

Atomgewicht = 2781,698. Um auf eine andere Weise das Atomgewicht zu bestimmen, vermischte er eine Lösung von Hirschhornleim mit schwefelsaurem Eisenoxyd, kochte das Gemisch und analysirte den Niederschlag, nachdem er ihn abgewaschen und bei + 120° getrocknet hatte. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 536.

**) Poggend. Ann. XL, 279.

Digitized by Google

Leim . . .	39,64
Eisenoxyd	48,51
Schwefelsäure	11,85.

Wenn nun darin 1 Atom Eisenoxyd mit, wie es gewöhnlich bei den Eisenoxydverbindungen stattfindet, 3 Atomen Leim verbunden gewesen ist, so wiegt das Atom des Leims 2665,07, welches dem berechneten Atomgewicht hinreichend nahe kommt. Ein anderer Versuch mit Fischleim gab kein so befriedigendes Resultat, denn mit 43,39 Leim hatten sich 44,65 Eisenoxyd und 11,96 Schwefelsäure verbunden, wonach das Atomgewicht =3168 sein würde. Vergleicht man in beiden die Mengen von Eisenoxyd und Schwefelsäure, so besteht das Salz der ersteren Analyse sehr genau aus $\dddot{\bar{F}}^6\dddot{S}$; in dem der letzteren ist dagegen ein Ueberschuss von Schwefelsäure enthalten, dessen Einfluss auf das Resultat nicht berechnet werden kann.

Zufolge eines späteren, privatim mitgetheilten Versuchs besteht die Verbindung von Hausenblasenleim mit reiner Eichengerbsäure aus:

Leim	42,63
Gerbsäure	57,37.

Ist dann das Atomgewicht der Gerbsäure =2675,7, so wäre das des Leims =1983,24, was von $^2/_3$ des aus der Analyse berechneten nicht sehr abweicht, und, würde diese Verbindung aus 2 Atomen Gerbsäure, 3 Atomen Leim und 3 Atomen Wasser bestehen, so wäre das daraus berechnete Atomgewicht des Leims =2729,28.

Der Leim der Seide hatte durch langes (z. B. 48stündiges) Kochen in Betreff seiner Eigenschaf-

Digitized by Google

ten und Zusammensetzung eine Veränderung erlitten. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	47,456	23	47,57
Wasserstoff	6,084	35	5,91
Stickstoff	16,321	7	16,76
Sauerstoff	30,139	11	29,76.

Atomgewicht =3696,07. Diese Zusammensetzung gibt keine sehr wahrscheinliche Formel und deutet auf ein unvollkommenes aus verändertem und unverändertem Leim gemischtes Praeparat. Wenn nicht der Wassergehalt darin geringer wäre als in dem Leim, so könnte man wohl vermuthen, dass er aus dem vorhergehenden dadurch entstehe, dass er sich die Bestandtheile von ein Paar Atomen Wasser aneignet.

Mulder suchte sein Atomgewicht durch Fällung mit zweifach basischem essigsauren Bleioxyd zu bestimmen. Mit 43,39 Th. Bleioxyd waren 56,61 Th. Leim verbunden. Wenn sich dann 2 Atome Bleioxyd mit 1 Atom von diesem Leim verbunden haben, so ist sein Atomgewicht =3638, was mit dem aus der Analyse berechneten nahe übereinstimmt.

Mulder*) hat auch das Chondrin analysirt; nach dem Trocknen bei +120° hatte es folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	50,607	16	50,14
Wasserstoff	6,536	26	6,65
Stickstoff	14,571	4	14,52
Sauerstoff	28,262	7	28,69.

*) Natuur- en Scheikundig Archiv. 1837, 3, 480.

Digitized by Google

Atomgewicht = 2439,299. Von dem Knochenleim unterscheidet es sich dadurch, dass es auf dieselbe Anzahl von Sauerstoffatomen, 2 Atome von den übrigen 3 Bestandtheilen weniger enthält.

Um das Atomgewicht durch eine Verbindung zu bestimmen, bediente sich Mulder des Niederschlags, welchen das Chondrin mit schwefelsaurem Eisenoxyd gibt. Diese Verbindung fand er nach dem Trocknen bei $+120^0$ zusammengesetzt aus:

Eisenoxyd	6,81	8,10
Schwefelsäure	5,60	5,36
Chondrin	87,59	86,54.

Diese Analysen schwanken um eine Verbindung von 13 Theilen $\dddot{F}^2\dddot{S}^3$ mit 87 Theilen Chondrin. Nach 12,41 $\dddot{F}^2\dddot{S}^3$ und 84,59 Chondrin beträgt das Gewicht von dem, mit 1 Atom des Salzes verbundenen Chondrin 24,42, was 10 Atome von dem oben berechneten Atomgewicht ausmacht. Vermuthlich wird man in Zukunft Verbindungen finden, in welchen eine geringere Anzahl von Atomen aufgenommen ist.

Betrachten wir diese 2 Körper als organische Oxyde mit ternärem Radical, so könnte der erstere mit $2C^4N^3H^{14}+7O$ und der letztere mit $2C^8N^2H^{13}+7O$ vorgestellt werden, so dass also beide aus 2 Atomen Radical und 7 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt wären. Aber höchst wahrscheinlich enthalten diese Oxyde, gleichwie die meisten anderen, chemisch gebundenes Wasser, nach dessen Ausmittelung die richtige Zusammensetzung der Oxyde erst bekannt werden wird. Sie können nämlich bestehen entweder aus

Knochenleim 2 $(C^9H^{13}N^3O^3)+\dot{H}$ oder aus
$C^{18}H^{24}N^6O^5+2\dot{H}$.

Chondrin 2 $(C^8H^{12}N^2O^8)+\dot{H}$ oder aus
$C^{16}H^{22}N^4O^5+2\dot{H}$.

Natürlicherweise kann alles dieses für nicht mehr als für Wahrscheinlichkeiten gelten, über deren Richtigkeit erst zukünftige Erfahrung ein Urtheil fällen kann.

Ich muss hinzufügen, dass Mulder den Knochenleim und das Chondrin aus einer doppelt so grossen Anzahl von einfachen Atomen zusammengesetzt betrachtet, als hier angeführt worden ist, und sie dadurch auf einen gemeinschaftlichen Typus zurückzuführen sucht, dass er die Vermuthung aufstellt, dass sie einen Körper enthielten, welcher aus $C^{24}H^{14}O^{14}$ zusammengesetzt sei, verbunden in dem Knochenleim mit 6 und in dem Chondrin mit 4 Doppelatomen Cyanwasserstoffsäure ($\mathrm{\overline{C}N\overline{H}}$), was für beide eine doppelt so grosse Anzahl der einfachen Atome gibt, als die oben angeführten Formeln vorstellen. In Betreff dieser Ansicht erinnere ich an das, was ich bei Wöhler's und Liebig's Darstellung der Zusammensetzung der Harnsäure aus Harnstoff und Cyankohlenoxyd gesagt habe.

Badeschwamm. Preuss*) und Sommer**) haben den Badeschwamm auf seinen Jodgehalt untersucht. Sommer fand, dass durch Destillation mit Wasser kein Jod daraus abgeschieden werden kann, dass aber das mit dem Schwamm in der Retorte zu-

*) Archiv der Pharmacie, IX, 134.

**) Pharmac. Zeitung, 1836, S. 216.

rückbleibende Wasser Jodüre aufgelöst enthält, und der Schwamm selbst, ausgedrückt und verkohlt, bei neuer Behandlung noch mehr davon liefert. Das letztere scheint anzudeuten, dass der gekochte Schwamm ein unlösliches Jodür enthält, welches beim Verkohlen seine Basis wechselt und dadurch löslich wird. 12 Unzen Schwämme wogen nach dem Rösten bis ins Braungelbe 9 Unzen und gaben an Wasser Salze ab, aus denen 14 Gran Jod abgeschieden werden konnten. Dieselbe Quantität verkohlt, lieferte 8 Unzen Kohle, aus denen 19 Gran Jod erhalten wurden. Preuss machte dieselbe Beobachtung. Auch die Concretionen in den Zellen des Schwamms enthielten Jodverbindungen und Gyps. Der Schwamm, im bedeckten Tiegel verkohlt, liess 34,38 Procent Kohle zurück. 100 Theile dieser Kohle enthielten 11,2 Kochsalz, 1,64 Gips, 2,14 Jodnatrium, 0,76 Bromnatrium, 10,32 kohlensaurer Kalkerde, 0,47 Talkerde, 2,87 Eisenoxyd und 3,5 phosphorsaure Kalkerde. Der ungeröstete Schwamm gab an Wasser nur 2,45 Procent löslicher Theile ab. Daraus folgt, dass der Verkohlungsprocess ein bedeutend wirksameres Praeparat hervorbringt, dessen Wirksamkeit, in so weit sie auf Jod und Brom beruht, um so grösser wird, je mehr Kohle dabei verbrannt wird.

Digitized by Google

Geologie.

Temperaturverhältnisse des Erdballs.

Ueber die Temperaturverhältnisse des Erdballs, insbesondere der für uns zugänglichen äusseren Rinde, hat G. **Bischof** *) wichtige Untersuchungen mitgetheilt, die hauptsächlich darauf hinausgehen, mittelst genauer Untersuchung der einzelnen Phänomene die allgemeinen Ansichten über die innere Temperatur des Erdballs zu prüfen. Da Einzelheiten gewöhnlich am besten die Fehler unserer generellen Theorien zeigen, so bildet eine Untersuchung immer einen um so sicheren Leitfaden für das, was wir annehmen können, je mehr sie dieselben alle umfasst, und dadurch ist diese Arbeit die wichtigste, welche in diesem Theil der Geologie bis jetzt mitgetheilt worden ist.

Bischof hat untersucht, bis zu welchem Grade wir durch Nebenumstände irre geführt werden können bei den bekannten Versuchen, die Temperatur der Erdrinde in verschiedenen, für uns zugänglichen Tiefen zu bestimmen, und hat dadurch die von den meisten Geologen als richtig

*) Die Wärmelehre des Innern unsers Erdkörpers, ein Inbegriff aller mit der Wärme in Beziehung stehenden Erscheinungen in und auf der Erde. Nach physikalischen, chemischen und geologischen Untersuchungen, von Dr. **Gustav Bischof.** Leipzig 1837.

Digitized by Google

angesehene Meinung bestätigt, dass die Temperatur der Erde nach Innen zu wirklich zunimmt, in einem solchen Verhältniss, dass sie, auf eine Tiefe von ungefähr 150,000 Pariser Fuss, 1500° der Temperaturgrade der Centesimalskale erreicht. Schon bei 1200° sind die Gebirgsmassen, welche die gewöhnlicheren Laven ausmachen, schmelzbar. — Unter den Versuchen, die zur Bestimmung der Temperatur-Zunahme im Innern angestellt worden sind, zeigen die in Bohrlöchern zu artesischen Brunnen an verschiedenen Orten gemachten Untersuchungen die am besten übereinstimmenden Resultate, und nach diesen ist die Berechnung gemacht. Aber, da der Abstand, auf welchem die Temperatur um 1 Grad steigt, wahrscheinlich in einem bestimmten Verhältniss abnimmt, je tiefer man eindringt, da die Wärmeableitung nach Aussen von einer Masse erfolgt, deren Volumen in beständigem Zunehmen ist, und die Wärmezuführung dagegen von einer Masse geschieht, die da beständig abnimmt, so dürfte die Tiefe, in welcher diese Temperatur vorkommt, ansehnlich geringer sein, als nach dieser Berechnung angenommen wird. Dieses Verhältniss, mit Zugestehung der Unsicherheit in der Kenntniss des Abstandes von der Oberfläche bis zu einem gewissen höheren Temperaturgrad, macht nun das Grundfactum aus.

Bischof betrachtet die mehrfache Weise auf welche die Wärme von der Erdkugel abgeleitet wird, so wie die physischen Folgen, welche aus einem solchen Temperaturverhältniss in ihrer Masse, die Aussen von einer erkalteten und erstarrten, aber runzlichen, zerbrochenen und dadurch ge-

Digitized by Google

borstenen Rinde umgeben und grösstentheils auf ihrer Oberfläche von Wasser umschlossen ist, entstehen müssen.

Die gewöhnliche, nunmehr allgemein erkannte Radiation gegen den Weltraum macht zwar ausschliesslich die definitive Art aus, wie unser Planet seine primitive Wärme verliert; um aber von der Oberfläche des Planeten ausstrahlen zu können, ist es erforderlich, dass sie von dem inneren erhitzten Theil allmälig an die Oberfläche übergehe. Bischof hat untersucht, auf welche Arten dieses geschieht; sie sind: 1) durch Wärmeleitung von Innen nach Aussen. Diese erfolgt äusserst langsam. Es sind nicht allein die Gebirgsmassen im Allgemeinen höchst schlechte Wärmeleiter, sondern es macht auch der Umstand, dass der Unterschied zwischen der ungleichen Temperatur nahe liegender Theile so äusserst gering ist, z. B. auf dem Abstand von 1 Fuss nicht über $1/100$ Centesimalgrad, die Temperatur-Veränderung auf kürzere Zeiträume, als Jahrtausende, unmerklich. Bischof hat interessante Versuche angestellt mit geschmolzenen und in einige Fuss dicke Kugeln gegossenen Basaltmassen, an denen er die endliche Abkühlung auf ungleichem Abstand von der Oberfläche nach Innen beobachtet hat. Wenn auch diese Versuche, theils wegen der grossen Schwierigkeiten ihrer Ausführung, theils wegen der Kleinheit der Masse und Erkaltungszeit, weit entfernt sind, zu Resultaten von grosser Präcision zu führen, so reichen sie doch hin zu beweisen, wie unendlich langsam und unmerklich die Abkühlung durch Wärmeleitung von Innen ist, nachdem sich einmal die Tempe-

Digitized by Google

ratur von ihrer primitiven Höhe in der Oberfläche der Erdrinde zu der, in welcher sie sich bei der jetzt bestehenden Ordnung der Dinge befindet, gesenkt hat. Nach seinen Versuchen würde eine halbsphärische Basaltmasse von 2000 Fuss Durchmesser 179 Jahr bedürfen, um von $+288^0$ auf $+0{,}012$ zu erkalten. Wendet man dies zur Berechnung der Abkühlungszeit der Erdkugel an, so fällt das Resultat so aus, dass, wenn es auch um einige Millionen Jahre fehlerhaft ist, ein solcher Fehler doch gegen die Anzahl von Jahren unbedeutend ist. Von der Zeit an, wo in den, den Polen nahe belegenen Ländern die Temperatur so hoch war, dass darin Aequatorial-Pflanzen fortkamen und die Bildung von Steinkohlen veranlassten, berechnet Bischof als Minimum des Zeitverlaufs 1 Million Jahre, mit der Möglichkeit, dass dieser Zeitraum bis zu 9 Millionen Jahre gegangen sein könne. 2) Durch warme Quellen. Alles Meteorwasser, welches durch die gesprungene Rinde der Erdkugel bis zu einer gewissen Tiefe niedersinkt, kühlt diese ab und kommt darauf als Quellwasser auf die Erdoberfläche, erwärmt durch die innere Wärme der Erde. Nach Bischof's Ansicht sind die Springquellen grösstentheils Thermen, d. h. sie haben eine höhere Temperatur als die Mitteltemperatur in der Erde an der Stelle, in welcher sie hervorkommen. Er hat nach meiner Meinung auf eine überzeugende Weise dargelegt, dass eine Mitteltemperatur der Stelle nicht berechnet werden kann aus der des Wassers in den Quellen, deren Temperatur des Jahrs hindurch unveränderlich ist. Denn, nach seinen in der Gegend von Bonn angestellten Ver-

Digitized by Google

suchen reicht der Einfluss der Temperaturveränderungen der äusseren Oberfläche nicht viel tiefer, als 36 Fuss, von wo das gleichmässige Steigen nach unten beginnt. Das Wasser dieser Quellen hat immer eine, um ein oder mehrere Grade höhere Temperatur, als die Mitteltemperatur, was von der Wärme herrührt, die sie aus der Tiefe mitführen, und ihre Temperatur ist um so höher, zu je grösserer Tiefe das Wasser niederdringt, bevor es in die Spalten und Kanäle gelangt, durch welche es wieder auf die Oberfläche geführt wird. Solche Quellen, deren Temperatur sehr hoch ist und sich dem Kochpunkte nähert, gehören nur vulkanischen Gegenden an, in welchen sich stark erhitzte Gebirgsarten dem Umkreis der Erdkugel näher befinden, als im Uebrigen für eine solche höhere Temperatur im Innern der Erde gewöhnlich ist. 3) Durch Schmelzen der Gletscher auf der unteren Seite auf solchen höheren Gebirgen, wo die Mitteltemperatur im Berge sich noch nicht auf 0° gesenkt hat. Die durch das Schmelzen des Eises weggeführte Wärme geht zwar nicht verloren, in dem sie von dem Wasser gebunden wird, aber sie kommt auf diese Weise zu der Wärme, welche durch Radiation von der Oberfläche der Erdkugel verloren geht. 4) Durch Erwärmung des Meeres von dem Grunde aus. Das von den Polargegenden kommende kalte Wasser sinkt unaufhörlich auf den Grund, und da dieser auf einer Fläche der festen Rinde ruht, die den inneren erhitzten Theilen der Erde, von denen also die Ableitungs-Entfernung kürzer ist, weit näher liegt, so nimmt das Wasser hier Wärme von dem Boden auf, steigt dadurch in das oben auf liegende

Digitized by Google

kältere, und befördert auf diese Weise die Wärmeleitung des Wassers durch aufwärts gehende Ströme, eine Wegführung der Wärme und Hinzufügung derselben zu den Wärmequantitäten, die durch Radiation verloren gehen können. Dieser Wärmeverlust ist wahrscheinlich sehr gross. 5) Beständige Gasausströmungen oder Mofetten in vulkanischen Gegenden, wobei die hervorkommenden Gase, besonders Kohlensäuregas, Wärme mitführen. Diese Menge ist sehr unbedeutend. Die Summe dieser Wärme, welche auf allen diesen Wegen aus dem Inneren der Erde weggeführt wird, um hierauf durch Radiation auf der Oberfläche im Raume verloren zu gehen, ist relativ zu der zurückbleibenden, eine so geringe Quantität, dass sie für Beobachtungen, die nicht weiter als ein Paar Tausend Jahr reichen, unmerklich ist. Bekanntlich wird durch die Abkühlung der Erdkugel der Durchmesser derselben vermindert, woraus folgt, dass, wenn die Rotations-Geschwindigkeit eines jeden in ihrer Oberfläche gelegenen Theils dieselbe ist, die Umschwingungszeit in einem gewissen Verhältniss zur Verminderung des Durchmessers verkürzt werden müsse. Aber die Verkürzung, welche seit Hipparch's Zeit, vor mehr als 2000 Jahren statt gefunden, hat die Länge des Tags noch nicht verändert um einen bestimmten Theil von einer Sekunde, d. h. sie beträgt weniger als $^1/_{10}$ von einer Sekunde. —

Die Folgen, welche aus dem nun angeführten Temperatur-Verhältniss hervorgehen, sind: Während der ersten Zeit der schnelleren, mit Erstarrung verbundenen Abkühlung der kurz vorher flüssigen Erdkugel fand eine geschwindere Ver-

Digitized by Google

minderung des primitiven Durchmessers statt, wodurch die erstarrende Rinde in dem Maasse, als die Erstarrung sich weiter erstreckte, schrumpfte und Sprünge in allen Richtungen bekam, eine Wirkung, die zwar noch fortdauert, aber in einem wenig bemerkbaren Verhältniss, welche sich nunmehro allein noch durch die Erhöhung gewisser Landstrecken über das Niveau des Oceans und Senkung anderer offenbart, aber immer in so geringem Maasse, dass Menschenalter darauf hingehen, um für unsere Beobachtungen bemerkbar zu werden. Die Wirkung hiervon war, in vorgeschichtlicher Zeit, dass die darunter liegende geschmolzene Masse theils durch die grösseren offenen Sprünge ausgepresst wurde und auf die Oberfläche ausfloss, theils in alle übrigen Sprünge eingedrückt wurde und sie ausfüllte. In einer späteren Periode, in welcher die erstarrende Rinde weiter verdickt war, wurden die Sprünge kleiner, dichter, eigentlich mehr bloss Ablösungen, sie konnten nicht weiter mehr von unten gefüllt werden, und liessen nun einen Durchgang für Wasser, welches durch sie niedersank, die Bildung der Quellen veranlasste, und uns zwingt, dasselbe durch Pumpen aus unseren Gruben herauf zu holen, in denen es aus den gesprungenen Wänden des Gebirges überall langsam hervorsickert. Wenn diese Sprünge sich hier und da bis zu der Tiefe hinab öffnen, wo die Masse glühend ist, oder zu erstarren anfängt, so gelangt das Wasser, wenigstens von Zeit zu Zeit, wenn die Sprünge sich durch irgend eine Ursache schnell öffnen und erweitern, auch dahin; dadurch entstehen Erdbeben und Erhebungen, die meistens mit vulkanischen

Digitized by Google

Ausbrüchen endigen, durch deren Oeffnungen der Wasserdampf hervorbricht, Säulen von der flüssigen Masse hinauftreibt, und andere Theile in Staub und Grus (vulkanische Asche, Rapilli), u.s.w., ausbläst.

Dies ist ungefähr der Plan des interessanten Gemäldes, das **Bischof** entworfen hat; in Rücksicht auf seine einzelnen Theile muss ich auf die wichtige Arbeit selbst hinweisen, die sich durch genaue Prüfung aller bekannten einzelnen Erscheinungen auszeichnet, mittelst Berechnungen, die jedoch mehr zum Zweck haben, die Richtigkeit der Ansichten zu prüfen, als genaue Zahlen zu bestimmen, was in solchen Fällen ausserhalb den Grenzen der Möglichkeit liegt. Mit Vergnügen liest man darin die physikalische Untersuchung über die Möglichkeit der Folgen dieser grossartigen mechanischen Wirkungen durch die Expansionskraft der Wasserdämpfe, die Erklärung der darauf Jahrtausende hindurch fortdauernden Mofetten von Kohlensäuregas in den Umgegenden der, vor der Geschichte der Zeit verlöschten Vulkane, die Betrachtungen über die ungewöhnliche Quantität der Kohlensäure, und über die, im Vergleich zum Volum unbedeutenden Mengen von unterirdischen Materialien, die zur Unterhaltung der Mofetten erfordert werden, u.s.w.

Ungleiche Temperatur im Granit und Thonschiefer.

Fox glaubte vor einigen Jahren gefunden zu haben, dass verschiedene Gebirgsarten in derselben Tiefe eine ungleiche Temperatur hätten, ein Umstand, der in Wärmeleitern von ungleichem Leitungsvermögen nothwendig auch stattfinden muss. So fand er, dass z. B. der Granit ein Paar Grade kälter war, als der Thonschiefer. Man hat dieses

Digitized by Google

für eine Ausnahme von der Regel gehalten, da der Thonschiefer ein schlechterer Wärmeleiter ist, und so wäre es, wenn die zur Peripherie abgeleitete Wärme sich da ansammelte; da aber dies nicht geschieht, so ist es klar, dass der bessere Leiter mehr als der schlechtere abgekühlt wird. Wiewohl also die Beobachtung nicht im Widerstreit mit der Theorie steht, so ist es doch interessant, dass ihre Richtigkeit bestätigt wird. Henwood*) hat kürzlich die Temperatur des Wassers untersucht, welches in gewissen Tiefen aus diesen beiden Gebirgsarten ausfliesst, und gefunden in dem Wasser aus:

	Tiefe		Temperatur
Granit . .	133	Lachter	18°,5
	237	—	26°,3
Thonschiefer	127	—	20°,0
	227	—	29°,8.

Hierdurch hat sich also Fox's Beobachtung bestätigt.

Hohes specifisches Gewicht der Erdkugel und dessen Ursache.

Reich**) hat nach Cavendish's bekannter Methode neue und besonders sorgfältige Versuche angestellt, um das specif. Gewicht der Erdkugel zu bestimmen. Bekanntlich fanden Maskelyn 4,4, Hutton und Playfair 4,7, und Cavendish 5,5. Die Resultate von Reich's lange fortgesetzten Beobachtungen geben in einer Reihe 5,44, und in einer anderen 5,43. Dieses hohe specif. Gewicht zeigt, dass das Innere des Erdballs viel schwerer ist, als die ihn umgebende er-

*) Poggend. Ann. XL, 582.
**) L'Institut. № 222, p. 389.

starrte Rinde; man hat es durch die stärkere Zusammendrückung zu erklären versucht, welche Körper, von gleicher Art mit denen der erstarrten Rinde, durch das Gewicht des Obenaufliegenden erleiden müssen. Dass diese Pression ungemein gross ist, kann allerdings nicht bestritten werden; aber wenn, wie alle Umstände auszuweisen scheinen, die Temperatur in einer gewissen Entfernung von der Oberfläche so hoch ist, dass die Masse da flüssig ist, und wenn dieses Liquidum so wenig compressibel ist wie Wasser, so reicht diese Erklärung nicht aus, und setzt voraus, dass in der Erdkugel Körper enthalten sein müssen, die ein grösseres specif. Gewicht haben, als Granit und die gewöhnlichen Gebirgsarten. Um zu vermuthen, dass es sich so verhalten müsse, brauchten wir nicht einmal dieses grosse specif. Gewicht, denn wir finden, dass, nachdem der leichtere, auf die Oberfläche hinaufgeflossene Theil zu Urgebirgsarten erstarrt und zersprungen ist, und diese Spalten mit von unten herauf gepressten Massen gefüllt worden sind, metallische schwerere Gemengtheile in kleineren Quantitäten das Ausgepresste begleiten, wir suchen sie darin auf als Gegenstand unserer Grubenarbeiten. Es kann also nicht bezweifelt werden, dass, wenn geschwefelte und oxydirte Metalle sich so nahe an der bereits erstarrten Schale finden, das darunter noch Uebrigbleibende mehr davon enthalten müsse, was in der mehr oder weniger flüssigen inneren Masse, unter der Einwirkung von Rotation, sich nach den Gesetzen der Schwere schichtet, und richtiger als die wahre Ursache des höheren specif. Gewichts der Erdkugel, zu betrach-

Digitized by Google

ten ist, als von den Bestandtheilen in der erstarrten Schale hergeleitet werden kann.

Von ähnlichen Ansichten ausgehend hat Hausmann *) die von Davy aufgestellte, von diesem jedoch später wieder verlassene Vermuthung in Betrachtung gezogen, dass nämlich das Innere der Erde aus den nicht oxydirten Radicalen derjenigen Oxyde bestehe, die unter einander verbunden die erstarrte Erdrinde ausmachen, welche letztere eben durch die Oxydation jener Radicale gebildet worden sei. Zur Vergleichung hat Hausmann hauptsächlich die Eisenschmelzprocesse, besonders den Hohofenprocess, gewählt, und hat auf der einen Seite die Bildung von Mineralien auf trocknem Wege, auf der anderen die Entstehung ähnlicher Phänomene wie die Gänge, die Verwandlungen von Gebirgsarten etc. durch den Einfluss geschmolzener Massen auf die zur Construction der Oefen angewandten Gesteine, nachgewiesen.

Brennbares Gas in der Gegend von Baku.

Bekanntlich strömt in der, an Naphtaquellen reichen Gegend um Baku am Kaspischen Meere eine brennbare Gasart aus, theils aus diesen Quellen selbst, theils aus in die Erde gemachten Löchern, welches entzündet werden kann und darauf lange zu brennen fortfährt. Dieses Gas, von Lenz gesammelt, ist von Hess **) untersucht und aus 77,5 Kohlenstoff und 22,5 Wasserstoff bestehend gefunden worden. Diese Zusammensetzung kommt so nahe mit CH^4 (=75,4C+24,6H) oder mit der des sogenannten Sumpfgases überein, dass Hess den Ueberschuss von Kohlenstoff von eingemisch-

*) Ed. Phil. Journ. XXIII, p. 326 und XXIV, p. 65.

**) Ed. Phil. Journ. XXIV, 227.

Digitized by Google

ter Kohlensäure ableitet. Ob Versuche gemacht worden sind, darin verdunstete Naphta aufzufinden und zu verdichten, ist nicht angeführt. Aber es ist höchst wahrscheinlich, dass sie darin enthalten ist. Hess bemerkt nur, dass darin kein ölbildendes Gas enthalten sei.

Ueber verschiedene zoologisch geologische Phänomene sind wichtige Mittheilungen gemacht worden. Unter diesen verdient vor allen angeführt zu werden die Abhandlung von Ehrenberg *) über die Natur und Bildung der Corallen-Inseln und Corallen-Bänke im rothen Meere, deren Inhalt jedoch in das Gebiet des zoologischen Jahresberichts fällt. Zoologische Geologie.

Die von den Panzern der Infusionsthierchen gebildeten Erdlager sind noch immer ein Gegenstand von Untersuchungen, und zeigen mitunter höchst merkwürdige Verhältnisse. So hat man in der bekannten Lüneburger Haide in dem hannoverschen Amte Ebsdorf **) 1½ Fuss unter der Erdoberfläche ein Lager von den Panzern dieser Infusionsthierchen von 28 Fuss Mächtigkeit gefunden, welches damals noch nicht bis auf den Grund durchstochen und also seiner richtigen Tiefe nach noch nicht bekannt war. Die ersten 18 Fuss bestehen, ohne alle andere Einmischung als mitunter einigen Quarzkörnern, ausschliesslich aus den Panzern von Infusionsthierchen; die folgenden 10 Fuss enthalten ungefähr $1/10$ von einem Pflanzenstoff, welcher sich unter dem Microscop als Saamenstaub von einer Pinusspecies

*) Poggend. Ann. XLI, 1 und 223.

**) Poggend. Ann. XLII, 470.

Digitized by Google

zu erkennen gab. Das obere Lager ist weiss, das untere grau. Welcher unendlich grosse Zeitraum von Ruhe und Stille ist nicht zur Bildung eines solchen Lagers hingegangen!

Zu dem im vorigen Jahresberichte, S. 413, erwähnten Läger dieser Art bei Degernäs kann ich jetzt noch ein sehr mächtiges hinzufügen, welches in der Nähe des Gesundbrunnens zu Ronneby in Blekinge in einem sumpfigen Boden unter einer Moosbedeckung angetroffen worden ist. Dergleichen dürfte wohl öfterer in Schweden angetroffen werden, und dann immer bemerkt zu werden verdienen.

Fossile Krokodillschuppen.

Connel*) hat fossile Schuppen des Gavials von Caen in der Normandie untersucht. Die Schuppen haben ungefähr 2 Quadratzoll Fläche, sind rectangulär, gegen die Spitze dünner, und auf der Aussenseite voll von hemisphärischen Eindrücken. Sie bestehen aus: 78,59 flussspathhaltiger phosphorsaurer Kalkerde, 12,53 kohlensaurer Kalkerde, 1,06 Gyps, 0,11 phosphorsaurer Talkerde, 0,74 Chlorkalium und Chlornatrium, 0,45 Manganoxyd, 0,37 Kieselerde, 5,07 Wasser. Sie sind äusserst hart, fast wie Flussspath.

Koprolithen.

Hermann **) hat die Koprolithen beschrieben, welche in der Nachbarschaft der Stadt Kerensk, im russischen Gouvernement Pensa, in einer Art Sandstein vorkommen, der aus einem Gemenge von Sandkörnern, Haifischzähnen, Knochenstücken und diesen länglichen, abgerundeten, weissen Körpern besteht, die die Gestalt und Grösse von Bohnen haben; der Sand ist durch ein kalk-

---

*) Ed. New. Phil. Journ. XXIII, 252.

**) Journ. für pract. Chemie, XII, 292.

Digitized by Google

artiges Bindemittel zu ziemlich festen Massen zusammengekittet, von denen Stücke in einem Sandlager verbreitet liegen und hervorkommen, oder richtiger zurückbleiben, wenn der Sand von Regenwasser weggespült wird. Die Koprolithen bestehen aus phosphorsaurer und kohlensaurer Kalkerde, gemengt mit Quarzsand und mit noch deutlichen Spuren von Thierstoffen. Sie scheinen also die Excremente von einem Raubthier gewesen zu sein.

Mulder*) hat eine Untersuchung der Veränderungen in dem specif. Gewicht des an demselben Orte aber zu verschiedenen Zeiten gesammelten Seewassers vorgenommen und hat gefunden, 1) dass dasselbe, d. h. sein Salzgehalt, veränderlich ist (das Minimum des specif. Gewichts war =1,247, das Maximum =1,282 und das Mittel =1,275), und 2) dass diese Veränderlichkeit von der Art ist, dass dem Seewasser für bestimmte Längen und Breiten kein bestimmter Salzgehalt zugeschrieben werden kann. Diese Veränderungen sind jedoch so klein, dass sie aus starkem Regen, aus der Wirkung von süssem Wasser, welches sich aus Flüssen ergiesst, und vom Winde nach verschiedenen Richtungen getrieben wird, bevor es sich vermischt u. s. w. erklärbar sind. Seewasser.

Mit einer sehr bedeutenden Unterstützung von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Trondhjem hat Keilhau eine periodische geologische Arbeit über Norwegen, unter dem Titel *Gaea Norwegica*, in deutscher Sprache in gross Quart, mit geologischen Karten und Abbildungen, heraus Gaea Norwegica.

*) Poggend. Ann. XLI, 498.

Digitized by Google

zu geben angefangen. Das erste, so eben herausgekommene Heft enthält 1) das Uebergangs-Territorium von Christiania, von Keilhau. Eine mit neuen Beobachtungen bedeutend bereicherte Umarbeitung einer älteren Arbeit (Jahresb. 1827, S. 308). 2) Ueber die Serpentinbildungen in den Urgebirgsarten bei Modum, von Böbert; ein Versuch, die im letzten Jahresb. S. 386 angeführte Theorie von Keilhau auf die jüngeren Granitbildungen in Anwendung zu bringen, und 3) eine Uebersicht der in Norwegen gefundenen Formen der Trilobiten-Familie, von Boeck. Man muss es in der That mit dem grössten Dank anerkennen, dass dieser wissenschaftliche Verein, ohne Rücksicht auf Kosten, seine ausgezeichneten Mitglieder in den Stand setzt, die Kenntnisse von ihrem in geologischer Hinsicht so sehr merkwürdigen Vaterland zu vermehren und zu verbreiten.

Digitized by Google

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1839.

Im Deutschen herausgegeben

von

F. Wöhler.

Neunzehnter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1840.

Digitized by Google

Inhalt.

Physik.

		Seite
Der Schall.	Die Schwingungen der Luft in einer cylindrischen Röhre	1
	Akustische Interferenz-Erscheinungen	15
	Tönen des Zinks durch Temperaturwechsel	22
	Schall durch Elektromagnetismus hervorgebracht	22
Licht.	Cauchy's Versuche über die Undulations-Theorie	23
	Dispersion des Lichts	25
	Vorgeschlagener Versuch zur Entscheidung zwischen den beiden Lichttheorien	26
	Neuer Fall der Interferenz der Lichtstrahlen	29
	Eine besondere Art von Diffractions-Erscheinungen	31
	Diffractions-Erscheinung an einem Fernrohr	32
	Neue Interferenz-Erscheinung	34
	Berechnung der Hyperbeln in zweiaxigen Krystallen bei polarisirtem Lichte	35
	Absorption in doppeltbrechenden Medien	36
	Eigenthümlichkeit in der Bildung des Diamants	37
	Von den subjectiven Complementar-Farben	39
	Neue Art die subjectiven Farben hervorzubringen	43
Wärme.	Vergleichung zwischen den Angaben des Luft- und Quecksilber Thermometers	44
	Intermittente Ausdehnung der Körper durch die Wärme	49
	Übergang der Wärme von einem festen Körper zu einem andern	50
	Wärme leitendes Vermögen der Flüssigkeiten	51
	Von der Wärmemenge des Wasserdampfs	52
	Verhältniss zwischen Raum und Spannung des Dampfes	56
	Verhältniss zwischen der Spannung und der Temperatur des Dampfes	58
	Gesetz der Abnahme der Wärme mit der Entfernung	59
	Einfluss der Oberfläche auf das Strahlen der Wärme	61
	Polarisation der Wärme	65

Digitized by Google

		Seite
	Früheres Schmelzen des Schnees an den Baumstämmen	73
	Über die Sonnenwärme und die Temperatur des Weltraums	78
	Wärme, entwickelt durch Reiben	86
Elektricität.	Theorie ihrer Vertheilung	91
	Freie Elektricität ohne Propagations-Vermögen	101
	Neuer Condensator	102
	Verminderung des Leitungsvermögens der Metalle durch die Temperatur	104
	Luftleerer Raum ist ein Nichtleiter	108
	Leitungsvermögen der Flamme	109
	Theorie der Säule	113
	Vortheile eines langen Multiplicators	118
	Ursache der Verminderung der Wirkung der Säule	120
	Erregung elektrischer Ströme durch chemische Tendenz	129
	Fechner's Theorie des Galvanismus	132
	Funken der hydroelektrischen Ketten	134
	Dynamische und statische Menge von Elektricität von einem Milligramm Zink	137
	Oxydirbarkeit des Platins	141
	Theorie der trocknen Säulen	145
	Intensität einer isolirten Säule	148
	Vermögen der Elektricität, Wärme in den Metallen zu erzeugen	152
	Kälte-Erzeugung durch elektrische Ströme	153
	Neue Voltaische Combination	155
	Verbesserung des hydroelektrischen Apparats	157
	Thermoelektrische Ströme	158
	Neue thermoelektrische Säule	159
	Zerlegung des Wassers durch Thermoelektricität	159
	Inductions-Erscheinungen	160
	Neue Contact-Unterbrecher	165
Magnetismus.	Verbesserte magnetische Apparate	167
	Intensitäts-Variations-Instrumente	168
	Nordlicht	171
	Inductions-Inclinatorium	172

Chemie.

Allgemeine chemische Verhältnisse.	Biot, über die Anwendung der Polarisation des Lichts als Reagens	176
	Die katalytische Kraft	178
	Isomorphismus	183
	Specifische Wärme der Gase und Wärmeproduction durch Verbrennung	183
	Verbrennung von Sauerstoff und Salzbildern in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas	188
	Wirkung der Metallgewebe auf die Entzündung explodirender Gasgemische	188

Digitized by Google

		Seite
	Ursache der ungleichen Farbe verschiedener Körper bei ungleichen Temperaturen	189
	Versuch einer elektrochemischen Theorie	191
	Gesetz für fixe elektrolytische Actionen	194
	Specifisches Gewicht verschiedener fester und flüssiger Körper in Gasform	195
Metalloïde, ihre Oxyde und Säuren.	Schwefelphosphor	196
	Krystallisirter Chlorschwefel	197
	Verbindungen von Schwefelsäure mit Schwefelchlorid im Maximo	198
	Verbindungen von wasserfreier Schwefelsäure mit elektronegativen Chloriden	204
	Amide von schwefliger Säure und Kohlenoxyd	208
	Chlor-, Brom- und Jodstickstoff als Amide angenommen	210
	Atomgewicht des Kohlenstoffs	213
	Knallsäure	214
Metalle und ihre Verbindungen mit einfachen Körpern.	Verbrennung der Metalle in Chlorgas	214
	Empfindlichkeit verschiedener Metalle gegen Schwefelwasserstoff	215
	Verhalten der Metalle in Lösungen von Alkali	215
	Bereitung von kaustischer Baryterde	216
	Selenammonium und Tellurammonium	217
Einzelne Metalle.	Lanthan	218
	Eisen. Passiver Zustand desselben	220
	Eisenoxydul	221
	Neue Eigenschaft des Bleis	222
	Passiver Zustand des Wismuths	223
	Osmium-Iridium	224
	Iridium	225
	Selensäure	225
Salze.	Einfluss des Thaupunkts der Luft auf das Verwittern der Salze	226
	Constitution der Sauerstoffsalze	226
	Löslichkeit unlöslicher Salze in Ammoniak und Ammoniaksalzen	232
	Löslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Alkohol	233
	Bildung von Hypochloriten	234
	Zersetzung der Chlorüre durch Glühen in der Luft	234
	Jodsaure und überjodsaure Salze	235
	Oxalsaure Doppelsalze	241
	Doppelsalze von Ammoniak mit Metalloxydsalzen	243
	Sonderbare Verbindung von Schwefelsäure mit Arsenikkupfer	244
	Salpetersaures Kali	245
	Kohlensaures Kali	246
	Borsaures Kali	247
	Wolframsaures Kali mit wolframsaurem Wolframoxyd	248
	Essigsaures Kali mit Jod	249
	Jodnatrium	249

Digitized by Google

Seite
Kochsalz mit oxalsaurem Ammoniak und mit freier Oxalsäure 250
Salpetersaures Natron. Anwendung desselben zur Bereitung von Salpetersäure 250
Phosphorsaures Natron enthält oft Arsenik 251
Kieselsaures Natron 251
Natron verbunden mit Thonerde und mit Eisenoxyd 252
Essigsaures Lithion 253
Ammoniaksalze. Jodammoniak 253
Jodcyanammoniak 254
Chlorcyanammoniak 255
Bromcyanammoniak 255
Salpetersaure Baryterde 255
Schwefelsaure Kalkerde 255
Neue basische schwefelsaure Thonerde 256
Metallsalze. Jodzink 256
Chlorzink-Ammoniak 257
Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak 258
Cyaneisenverbindungen 259
Verbrennungs-Producte der Cyaneisenverbindungen mit alkalischen Cyanüren 260
Basisches schwefelsaures Eisenoxyd 261
Doppelsalz von kohlensaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron 262
Salpetersaures und oxalsaures Bleioxyd 262
Kupferchlorid-Ammoniak 263
Schwefelcyankupfer 263
Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak 264
Knallkupfer 264
Cyanquecksilber mit Chlorüren 264
Quecksilbersuperjodid 265
Quecksilbersulfocyanid mit Schwefelcyankalium 265
Salpetersaures Quecksilberoxyd und Verbindungen davon mit Ammoniak 266
Salpetersaures Quecksilberoxydul 266
Borsaures Quecksilberoxyd 267
Goldcyanür 267
Chlorrhodium-Natrium 268
Neue Klasse von Platinsalzen 269
Schwefligsaures Platinoxyd 273
Jodantimon 274
Jodchrom 275
Chlorchrom 275
Analytische Methoden. Analyse der alkalihaltigen Silicate mit Fluorwasserstoffsäure 276
Scheidung der Strontianerde von Baryterde und Kalkerde 277
Scheidung des Broms von Chlor bei Analysen 277
Reactionen für die Salzbilder und ihre salzartigen Verbindungen 278
Quantitative Scheidung des Jods von Chlor 278

		Seite
	Scheidung des Fluors bei Mineralanalysen	278
	Scheidung des Mangans von Eisen, Nickel, Kobalt und Zink	279
	Scheidung des Bleioxyds von den Antimonsäuren	280
	Scheidung des Kupfers von Arsenik	281
	Analyse des Gusseisens und Stabeisens	281
	Analyse der Schwefelmetalle	288
Apparate.	Spirituslampen	289
	Trocken-Apparat	290

Mineralogie.

	Specifisches Gewicht von Mineralien	291
Neue Mineralien.	Trombolith	291
	Allomorphit	291
	Anauxit	291
	Polyhydrit	292
	Serbian	292
	Violan	292
	Tombazit	292
	Leberblende	293
	Volborthit	294
	Warwickit	294
	Gigantholit	295
	Deweylit	297
Bekannte Mineralien.	Diamant	297
	Zinkblende	297
	Schwefelkies, Verwitterungs-Producte desselben	298
	Rothgülden	298
	Selenquecksilber	299
	Eisenrose	299
	Agat, Farbe desselben	299
	Sassolin	300
	Olivin	300
	Kupfersilicat	301
	Eisenoxydulsilicat	301
	Gieseckit	302
	Natronspodumen	302
	Natrolith und Cancrinit	302
	Comptonit	303
	Gmelinit	303
	Idocras	304
	Diallag	305
	Lepidolith und Lithionglimmer	305
	Arfvedsonit	306
	Achmit	307
	Tantalit	308
	Chromsaures Bleioxyd	309
	Calstronbaryt	309

Digitized by Google

		Seite
	Emmonit	310
	Schwefelsaure Thonerde	310
	Eisenoxydul-Alaun	310
	Manganoxydul-Alaun	311
	Basisches schwefelsaures Kali-Eisenoxyd	311
	Steinkohlen, Lignit und Torf	312
	Eigenthümliche Steinkohle von Fünfkirchen in Ungarn	312
	Schererit	313
	Erdharze	314
	Hatchetin	315
	Middletonit	315
	Ozokerit	316
	Retinasphalt	316
	Guayaquilit	319
	Bergtheer	320
	Petroleum	321
	Sumpferz aus huminsaurem Eisenoxyd	321
	Schwedische Sumpf- und Seeerze	322

Pflanzenchemie.

Allgemeine vegetabilisch-chemische Verhältnisse.	Veränderung der Samen in Wasser	325
	Elektrischer Strom während der Vegetation	326
	Absorption von Stickgas während der Vegetation	326
	Stickstoffgehalt im Viehfutter, Princip zur Vergleichung seines relativ ernährenden Vermögens	332
	Analyse organischer Körper. Geschmolzenes Chlorcalcium	333
	Vergleichung des Gebrauchs von einem Kork mit dem Gebrauch eines ausgezogenen Verbrennungsrohrs und Verbindung mit Kautchuk	334
	Beobachtungen bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts	335
	Neue Verbrennungs-Methoden	339
	Radicale organischer Oxyde	343
	Die Substitutionstheorie	361
	Versuche zur Begründung einer neuen Theorie über die Zusammensetzung der pflanzensauren Salze	377
	Mekonsäure	377
	Komensäure	378
	Brenzcitronensäure	379
	Citronensäure	379
	Cyanursäure	380
	Asparaginsäure	381
	Galläpfelsäure	382
	Eichengerbsäure	382
	Weinsäure	385
	Äpfelsäure und ihre Salze	385
	Basische Eisensalze von einigen Pflanzensäuren mit Cyaneisenkalium	389

Digitized by Google

		Seite
	Essigsäure, specifisches Gewicht der gasförmigen wasserhaltigen	389
	Weinsäure	389
	Traubensäure	397
	Aconitsäure	398
	Künstliche Aconitsäure	401
	Zuckersäure (Scheele's künstliche Äpfelsäure)	402
	Chinasäure	404
	Metamorphosen der Chinasäure	406
	Chinoyl. Chinon	407
	Benzoëschwefelsäure	408
	Pectinsäure	410
	Wirkung des Chlors auf Pflanzenbasen	426
	Thalleiochin	430
	Rusiochin	431
	Sabadillin	432
	Corydalin	433
	Cissampelin	433
	Chelidonin und Pyrrhopin	433
Indifferente Pflanzenstoffe.	Stärke	436
	Xyloïdin	437
	Jodstärke	439
	Zucker	440
	Stärke- oder Traubenzucker und Harnzucker	448
	Gummi	466
	Pflanzenzellen und Holz	468
	Suberin	469
	Pflanzeneiweiss und Synaptas	470
	Fette Öle	472
	Cocin und Cocinsäure	476
	Wachs	477
	Flüchtige Öle. Zusammensetzung einiger derselben	480
	Terpenthinölhydrat	484
	Nelkenöl	485
	Zimmetöl	487
	Flüchtiges Öl aus den Blumen von Syringa vulgaris	489
	Fuselöl aus Kartoffeln	489
	Perubalsam	490
	Harze. Zusammensetzung derselben. Betulin	491
	Elemi	492
	Copaivaharz	493
	Silvinsäure	493
	Anthiarharz	494
	Farbstoffe	496
	Indigo	496
	Upas Anthiar	497
	Anthiarin	497
	Sinapin	499
	Erucin	502
	Senfsäure	502

Digitized by Google

	Seite
Salicin	503
Phloridzin	522
Phloretin	530
Phloretinsäure	536
Phloridzeïn	539
Mekonin	546
Pikrotoxin	546
Piperin	546
Imperatorin	546
Orcin	547
Salzsaures Thein	551
Cetrarin	551
Gentianbitter	552
Gährung und freiwillige Zerstörung organischer Stoffe	552
Hefe	556
Alkohol. Constitution desselben	558
Äther	559
Äthyl	560
Ätherbildung	560
Valeriansaures Äthyloxyd	561
Ätherol und Weinöl	562
Aldehyd	564
Veränderungen des Acetylchlorids durch Chlor	565
Alkohol und wasserfreie Schwefelsäure	568
Producte der Fäulniss. Quellsäure	570
Torf	570
Producte der trocknen Destillation. Holzgeist	574
Lignon	575
Xylit	575
Katalyse der Methylverbindungen. Methol.	577
Formomethylal	579
Verbindungen von Methyloxyd mit Säuren, behandelt mit Chlor	580
Essiggeist	581
Önyloxyd	582
Önylchlorür	584
Önyljodür	586
Schwefelönyl	586
Schwefelsaures Önyloxyd	587
Önyloxydphosphorsaures Natron	589
Önyloxydunterphosphorige Säure	590
Önol	592
Pteleyl	594
Salpetrigsaures Pteleyloxyd	598
Önoloxyd, Pteleyl-Aldehyd	599
Mesitic-Chloral	601
Essigalkohol mit Platinchlorid	603
Dumasin	606
Destillationsproducte von Harz	608
Harznaphtha	610

Digitized by Google

	Seite
Harzöl	614
Naphthalin	621
Flüchtige Brandöle aus Harz	624
Idrialin, Destillations-Product von Bernstein	628
Destillations-Producte von Elaidin	628
Öle in trockner Destillation mit Schwefel u. s. w.	629
Rhodizinsäure	630
Pflanzenanalysen	633
Verwandlung organischer Stoffe in der Erde	633

Thierchemie.

Vermögen der Nervenkraft, feine Nadeln von weichem Eisen zu magnetisiren	636
Elektrische Ströme bei lebenden Thieren	637
Können Thiere Stickstoff aus der Luft aufnehmen?	637
Bestandtheile des Bluts	639
Erythroprotid	657
Protid	660
Hämatin	661
Neue Analyse des Bluts	666
Lymphe	667
Galle	668
Acide choleïque	669
Gallensteine und Cholesterinsäure	683
Cholesterin	684
Leberthran	685
Harn	685
Harnstoff a) in der Nierensubstanz	688
b) im Blute	689
Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren	690
Zusammensetzung der Salze des Harnstoffs	694
Harnsäure	695
Purpursäure	697
Harnbenzoësäure. Ansichten von ihrer Zusammensetzung	701
Harnzucker	705
Cystin	706
Xanthin	708
Harnsteine	708
Knochen. Ungleicher Gehalt derselben an Knorpel	710
Samenflüssigkeit	714
Milch	714
Gährung des Milchzuckers	719
Essbare Schwalbennester	720
Cantharidin	720
Schmetterlings-Excremente	720
Leim	721
Chondrin	722
Leimzucker	723
Leim mit Chlor	729

Digitized by Google

Geologie.

	Seite
Neptunische Ansichten von der Bildung der Urgebirge	736
Organische Überreste in Urgebirgsarten	744
Kaolin	746
Gänge, Krystallisation darin	750
Vulkanische Gebirgsarten	751
Bunter Sandstein	754
Senkung der dalmatischen Küste	754
Geröllefluth	756
Erdeis in Nordamerika	758
Seewasser	759

Digitized by Google

Physik *).

Der Schall. Die Schwingungen der Luft in einer cylindrischen Röhre.

Euler und Lagrange haben schon seit langer Zeit das Gesetz für die Bewegung einer kleinen Schwingung, die sich in einem elastischen Medium durch eine prismatische Röhre von unbegränzter Länge fortpflanzt, bestimmt; dagegen ist das damit so nahe stehende Problem, die Bewegung einer Luftschwingung in einer Röhre von begränzter Länge zu bestimmen, nicht auf eine so befriedigende Weise gelöst worden, weder für den Fall einer offenen Röhre, noch für solche die an dem einen Ende durch einen irgend dehnbaren Stoff geschlossen sind. In der Absicht eine vollkommenere Theorie für diesen Theil der Anwendung der Mathematik auf die Naturlehre aufzustellen, hat Hopkins **) Versuche vorgenommen, die er in einer Abhandlung mitgetheilt hat. Wir können hier nur die allgemeinen Resultate anführen.

*) Ich habe hier zu bemerken, dass der physikalische Theil dieses Jahresberichts von einem Mitglied der physikalischen Klasse der Akademie der Wissenschaften, dem Baron Fabian Wrede, der auf meinen Antrag gefälligst ihn übernommen, verfasst worden ist.

**) Poggendorff's Annalen XLIV, 246 und 603.

Die physikalischen Bedingungen, welche von Euler und von den meisten, welche diese Frage berührt haben, vorausgesetzt worden sind, bestehen darin, dass die Lufttheilchen, die sich in dem geschlossenen Ende einer Röhre befinden, zu jeder Zeit in Ruhe verbleiben, und dass in dem offenen Ende einer Röhre niemals eine Verdichtung stattfindet. Die erste dieser Bedingungen umfasst zugleich die Voraussetzung, dass der Stoff, vermittelst welchen die Röhre geschlossen ist, eine absolute Festigkeit besitze, was streng genommen nicht richtig sein kann, was aber in den Beobachtungen doch nicht zu einem merkbaren Fehler führt.

Die zweite Bedingung setzt voraus, dass sowohl während der ganzen Dauer der Schwingungen, als während der vollkommenen Ruhe, die Luft innerhalb und ausserhalb des offenen Endes der Röhre eine gleiche Dichtigkeit besitze. Dieses scheint nicht einmal annährend richtig sein zu können, denn es wäre schwer einzusehen, wie an dem offenen Ende der Röhre eine Schallwelle entstehen und von da sich in der umgebenden Luft fortpflanzen könnte; ferner scheint die erwähnte Annahme ganz im Widerspruch zu sein mit dieser Thatsache, dass der Schall plötzlich und zugleich mit der Vernichtung der Ursache seiner Entstehung aufhört. Dieser Einwurf hat eben Poisson veranlasst, eine andere Bedingung anzunehmen, die sowohl für eine offene als für eine geschlossene Röhre anwendbar wäre. Sie besteht darin, dass an dem offenen Ende der Röhre, während der ganzen Dauer der Schwingungen, eine constante Beziehung stattfindet, zwi-

Digitized by Google

schen der Schnelligkeit der Lufttheilchen, in jedem Augenblick, und ihrem Verdichtungsgrad, und dass diese Beziehung von der Beschaffenheit des Stoffes abhänge, mit welchem die Luft an dem Ende der Röhre in unmittelbarer Berührung steht. — Auch Challis hat im 3ten Bande der *Transactions of the Cambrige phil. Society* eine Abhandlung eingerückt, in welcher er die Erscheinungen, die am Ende einer geschlossenen oder offenen Röhre oder tönenden Pfeife stattfinden, in Betrachtung zieht; doch war diese Bestimmung für Challis eher eine Nebensache als ein Hauptzweck. Er nimmt an, dass ein Impuls, der in einer cylindrischen Röhre fortläuft, an dem andern Ende, wenn dieses geschlossen ist, mit unveränderter Intensität, zurückgeworfen wird, dass er aber, wenn die Röhre im Gegentheil offen ist, in die umgebende Luft ausläuft, ohne dass irgend eine Undulation in die Röhre zurückgeworfen wird. Zu diesen Theorien bemerkt Hopkins dass, nach Euler, die Schnelligkeit oder die Verdichtung der Lufttheilchen, an dem Ende der Röhre eine constante von der Zeit unabhängende Grösse habe; dagegen nimmt Poisson das Verhältniss zwischen der Schnelligkeit und der Verdichtung als constant an, da es doch nicht wahrscheinlich ist, dass diese Grösse von der Zeit ganz unabhängig sein könne, woneben alle obenerwähnten Annahmen gleich willkürlich sind und die Bestätigung durch die Erfahrung bedürfen. Hopkins's Untersuchungen haben auch gezeigt, dass keine dieser drei angeführten Hypothesen mit der Beobachtung genug übereinstimmte, um vollkommen Genüge zu leisten. Ihre Unzulänglichkeit

Digitized by Google

ist besonders nicht zu verkennen, in der Lage der Knoten oder der Punkte, wo ein Minimum der Schwingung in einer offenen Röhre stattfindet. Nach Euler's Hypothese sollten diese Knoten Stellen vollkommener Ruhe sein, und genau um $\frac{1}{4}\lambda$, oder um den vierten Theil der Länge einer Schallwelle, von dem offenen Ende der Röhre entfernt sein. Poisson giebt den Knoten genau dieselbe Lage, allein sie sind nach seiner Meinung Punkte, wo ein Schwingungsminimum, nicht aber vollkommene Ruhe stattfindet. Nach Challis Hypothese würde in dem gegenwärtigen Falle folgen, dass keine Knoten stattfinden, in so fern sie nicht von den Schwingungen in der Röhre selbst hervorgebracht werden. Es ist leicht einzusehen, dass diese Unzulänglichkeit von einer nicht unbedeutenden Wirkung sein kann. Hopkins hat gezeigt, dass die Theorie verallgemeint werden könne, indem man Bedingungen voraussetzt, die weniger beschränkt sind, als die seiner Vorgänger. Man kann nur durch das Studium der in dem theoretischen Theile seiner Abhandlung vorkommenden Rechnungen, von welchen wir hier keinen Auszug mittheilen können, zu einer genauen Kenntniss dieser Bedingungen gelangen. Die Folgerungen die aus den Rechnungen hervorgehen sind folgende: 1) in einer Röhre, deren Ende offen ist, entsteht durch die Schwingungen der Luft eine Reihe Knoten, deren gegenseitige Entfernung $\frac{1}{2}\lambda$, oder die $\frac{1}{2}$ der Länge einer Schallwelle ist, die Entfernung aber, des an dem offenen Ende zunächst stehenden Knotens, ist weit geringer als $\frac{1}{4}\lambda$, so dass die ganze Knotenfolge dem offenen Ende der Röhre näher gelegen

Digitized by Google

ist, als es **Euler** und **Poisson** ihren Untersuchungen nach angegeben haben. Die Entfernung jedes einzelnen Knotens von dem offenen Ende der Röhre ist unabhängig von der Länge dieser letzteren. 2) Ist das Ende der Röhre geschlossen, so bleibt doch die gegenseitige Entfernung der Knoten gleich $\frac{1}{2}\lambda$. Der Abstand des dem geschlossenen Ende zunächst stehenden Knotens ist $\frac{1}{2}\lambda$, oder eher etwas grösser, wenn man für die Verrückung des Knotensystems die Gegenwart einer solchen Ursache annimmt, wie für den Fall einer offenen Röhre. Diese Verrückung ist in dem ersten Fall weit geringer als in dem letztern, und überdies in entgegengesetzter Richtung. 3) Diese Knoten sind nicht Stellen vollkommener Ruhe, sondern nur Minima der Schwingungen. 4) Schallschwingungen aus irgend einer Periode können in einer Röhre von beliebiger Länge stattfinden, in sofern diese, bei geschlossener Röhre nicht viel weniger als ein Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ mit einer geraden Zahl, und bei offener Röhre, nicht viel geringer ist als ein Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ mit einer ungeraden Zahl. 5) Die Intensität der Schwingungen in einer Röhre richtet sich im allgemeinen nach der Länge der Röhre. Sie ist am grössten bei den so eben genannten Längen, und am schwächsten, wenn ihre Länge, bei geschlossener Röhre, etwas grösser als ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, und bei offener Röhre etwas geringer als ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ ist. 6) In diesem letzteren Falle ist in beiden Röhren die Gegenwirkung zwischen den Schwingungen der Luft und denen der schwingenden Scheibe, welche die Bewegung hervorbringt, *am geringsten*; da-

Digitized by Google

gegen ist sie *am stärksten*, wenn die Länge der Röhre sich den Längen, die wir in № 4 angegeben haben, nähert, oder bei denen die Schwingungen unmöglich sind. 7) Wenn die Ursache, welche die Schwingungen in der Röhre hervorbringt, aufhört, so hören auch die Schwingungen auf, wenn nicht augenblicklich, so doch nach einem kurzen Zeitraum, der nicht einen kleinen Bruchtheil einer Secunde übersteigt, vorausgesetzt jedoch, dass die Länge der Röhre nicht mehr als einige Fuss beträgt. 8) Wenn die erste Erschütterung keine Schwingungen hervorbringt, die in einiger Hinsicht ungleich sind denen, die später entstehen durch die Ursache, welche die schwingende Bewegung in der Luftsäule unterhält, so hört die erwähnte Erschütterung auf, auf die folgenden Wellen wirksam zu sein, nach Verlauf eines Zeitraums, der nicht einen kleinen Bruchtheil einer Secunde übersteigt, und von der Länge der Röhre abhängt. — Ähnliche Schlüsse lassen sich auch aus Poisson's Untersuchungen ableiten, sie unterscheiden sich aber von jenen dadurch, dass in Folge seiner Theorie alle Erscheinungen in einer offenen Röhre, von ganz anderen Längen hervorgehen, als diese die Hopkins nach seinen Versuchen angiebt.

Der Apparat, welchen Hopkins zu seinen Versuchen anwandte, bestand aus einer vermittelst einer Zange in der Mitte festgehaltenen Glasscheibe, über welche eine Glasröhre an einer passenden Stelle in senkrechter Stellung befestigt war. Am oberen Ende der Glasröhre war eine in der Röhre genau anschliessende kurze messingene Röhre eingeschoben, durch deren Vorrückung man in

den Stand gesetzt war, die ganze zusammengesetzte Röhre zu verlängern oder zu verkürzen. Innerhalb der Röhre war ein kleiner messingener Rahmen mit einer dünnen Haut überspannt, und so angebracht, dass man ihn nach Belieben höher oder niedriger stellen konnte. Um in der Röhre Luftschwingungen hervorzubringen, wurde die Glasscheibe mit einem Geigenbogen gestrichen. Man bestimmte den Schwingungs-Grad, indem man die in der Röhre befindliche Haut mit feinem Sande bestreute, dessen Bewegung die grössere oder geringere Erschütterung der Haut zu erkennen gab. Indem Hopkins die Haut bald erhöhte bald senkte, so wie durch das Verlängern und Verkürzen der Röhre, fand er, dass die Lage der Knoten und der Schwingungs-Maxima genau mit den Berechnungen übereinstimmte. Wenn man mit einem Apparate von eben beschriebener Beschaffenheit Versuche über die Intensität der Luftschwingung vornehmen will, so ist es nothwendig, dass die gegen die Glasscheibe zugekehrte Mündung der Röhre sich über ein und derselben vibrirenden Abtheilung der Scheibe befinde; denn wenn eine Knotenlinie unter der Mündung der Röhre zu liegen kömmt, so sind die Schwingungen, die von jeder Seite dieser Linie ausgehen, in entgegengesetzten Phasen, und wirken einander entgegen. Theilt die Knotenlinie die unter der Rohrmündung liegende Fläche genau in der Mitte durch, so dass zwei gleiche Theile von gleichschwingenden Abschnitten unter der Röhre zu liegen kommen, so werden die Interferenzen so vollkommen, dass sie alle bemerkbare Bewegung der Lufttheilchen in der Röhre aufheben. Man

Digitized by Google

kann durch einen ganz einfachen Versuch beweisen, wie zwei starke Töne vollkommene Ruhe hervorbringen können. Zu diesem Zweck spannt man eine dünne Haut oder Briefpapier über die obere Öffnung einer Röhre, welche die Form eines λ hat, und deren Schenkel ganz gleich sind. Sodann stellt man die offenen Schenkel über zwei in gleichen Phasen schwingenden Abtheilungen einer tönenden Glasscheibe. Etwas Sand, der über die Haut gestreut wird, zeigt an, dass letztere sich in starker Erschütterung befindet. Stellt man hernach die zwei Schenkel der Röhre so, dass sie über zwei Abtheilungen der Glasscheibe zu stehen kommen, die in entgegengesetzten Phasen schwingen, so bleibt der Sand in vollkommener Ruhe, als Beweis, dass die in beiden Schenkeln in entgegengesetzten Phasen fortlaufenden Schallwellen so vollkommen interferiren, da wo die Schenkel zusammenlaufen, dass keine Schallwellen in den senkrechten Theil der Röhre gelangen. Hierbei ist zu bemerken, dass die eben erwähnten Interferenzen auf den Werth von λ nicht einwirken, und auf diese Weise die Lage der Knoten nicht ändern, sondern blos auf die Intensität der Schwingungen einen Einfluss ausüben. Um auszuforschen in welchen Fällen eine Entgegenwirkung zwischen den Schwingungen in der Luftsäule und denen der Glasscheibe eintrifft, senkte Hopkins die an beiden Enden offene Röhre, bis deren untere Mündung die Glasscheibe beinahe berührte, und verlängerte oder verkürzte langsam die Röhre, während die Glasscheibe mit dem Bogen gestrichen wurde. Hierdurch fand er, dass bei gewissen Längen der Röhre die Glasscheibe

mit geringerer Leichtigkeit schwang, ein stärkeres Streichen erforderte, und nach dem Aufhören des Streichens kürzere Zeit als sonst zu tönen fortfuhr. Bei gewissen Längen der Röhre war es oft ganz unmöglich, die Scheibe in's Schwingen zu setzen, und im Fall Schwingungen eintrafen, hörten sie beinahe augenblicklich mit dem Aufhören des Streichens auf. Wenn man dagegen die Röhre ganz fortnahm, oder andere Längen gab, so fuhr die Scheibe mehrere Secunden lang zu tönen fort. Diese Erscheinungen treten ein, so oft die Länge der Röhre um $\frac{1}{4}\lambda$ verlängert wird, und wenn man mit l eine Länge bezeichnet, bei welcher es fast unmöglich ist, auf genannte Weise die Scheibe in Schwingung zu bringen, so wird $l + \frac{1}{4}\lambda$ die Länge ausdrücken, bei welcher die Scheibe mit gleicher Leichtigkeit schwingt, als wenn die Röhre ganz hinweggenommen ist. Bis dahin stimmten die Erscheinungen mit der Theorie überein, wenn aber die Länge von l gemessen wurde, fand man sie von dem berechneten Werthe abweichend. Bei nähern Untersuchungen fand es sich doch, dass der Werth von l in bedeutendem Grade von dem kleinen Abstande zwischen der schwingenden Scheibe und der Öffnung der Röhre abhieng, ein Umstand, den Hopkins nicht in seinen theoretischen Folgerungen vorausgesetzt hat. Dieser Widerspruch zwischen der Theorie und der Beobachtung ist jedoch nur scheinbar, und rührt von dem Umstande her, dass in den Berechnungen eine Bedingung vorausgesetzt ist, die in der praktischen Ausführung nicht genau erfüllt wurde. Diese Bedingung besteht darin, dass die Gemeinschaft zwischen der innern und äussern Luft, an

dem der Scheibe nächsten Ende der Röhre nicht gehindert wurde. Man kann das eben dadurch leicht beweisen, dass wenn man das Ende der Röhre so viel wie möglich der Scheibe nähert, ohne die Schwingungen letzterer zu hindern, und um die Kante der Mündung der Röhre etwas Wasser setzt, welches durch seine Adhäsion zur Röhre und zur Scheibe den Zwischenraum zwischen beiden ausfüllt, und hierdurch die Gemeinschaft zwischen der innern und umgebenden Luft unterbricht, die Längen der Röhre, die den in Frage gestellten Erscheinungen entsprechen, mit der Theorie genau übereinstimmen, welche lehrt, dass die Schwingungen der Scheibe nicht gehindert werden, wenn bei offener Röhre die Länge derselben etwas weniger als ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, oder gleich $2m \, . \, \frac{1}{4}\lambda - C$ *) ist, oder wenn das obere Ende der Röhre geschlossen, seine Länge ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ beträgt. Nähern sich hingegen die Längen der Röhre solchen Grössen, die von den obengenannten Werthen um $\frac{1}{4}\lambda$ verschieden sind, so ist es beinahe unmöglich die Scheibe in Schwingung zu bringen. Wenn man die angeführten Vorsichtsmaassregeln versäumt, sollte man vermuthen, dass es einigen Einfluss auf die Lage der Knoten und die übrigen Erscheinungen habe. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn die Lagen der Knoten hängen von der Periodicität der Schwingungen,

*) Die Grösse $\frac{1}{4}\lambda - C$ ist der Abstand des ersten Knotens von dem oberen Ende der Röhre; C bezeichnet also das Fortschreiten der oben erwähnten Knotenfolge. m drückt eine ganze Zahl aus.

Digitized by Google

oder von dem Werthe von λ ab, welcher selbst keine Veränderung von der Gemeinschaft der äussern und innern Luft der Röhre erleidet; die Kraft hingegen, die sich den Schwingungen der Scheibe entgegensetzt, hängt von der Verdichtung und Ausdehnung der Luft in der Röhre, und nahe der Oberfläche der Scheibe, auf welche die ebengenannte Gemeinschaft natürlicher Weise stark einwirken muss, ab. Wenn der Versuch mit einer geschlossenen Röhre vorgenommen wird, zeigt sich unter denselben Umständen eine gleiche Abweichung und Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Beobachtung. Die Schwierigkeit die man zu überwinden hat, um die Scheibe bei gewissen Längen der Röhre in Schwingung zu bringen, kann benutzt werden, um den Werth von λ zu bestimmen. Gesetzt dass l_1 und l_2 zwei solche beobachtete Werthe bezeichnen, so ist

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{l_1 - l_2}{n}.$$

In dieser Gleichung ist n eine ganze Zahl die man leicht bestimmen kann. Diese Methode, den Werth von l zu bestimmen, giebt das beste Mittel an die Hand, um die Lage der Knoten in einer Röhre von so kleinem Durchmesser ausfindig zu machen, dass die schwingende Haut, von welcher oben gesprochen wurde, nicht in diesem Falle anzuwenden ist. Wenn l die Länge der Röhre bezeichnet, bei welcher die Scheibe am schwersten sich in Bewegung versetzen lässt, so wird, wenn die Röhre offen ist,

$$l = (2m + 1) \cdot \tfrac{1}{4}\lambda - C,$$

worin m eine ganze Zahl ist, die bekannt wird, sobald λ bestimmt ist. Die Grösse C zeigt nun,

Digitized by Google

wie viel der Abstand zwischen dem oberen Ende der Röhre und dem letzten Knoten von $\frac{1}{4}\lambda$ abweicht.

Die Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass wohl die Verschiebung der Knoten, aber nicht ihr Abstand von dem Durchmesser abhänge. Es ist noch problematisch, in wie fern ein Fortschreiten der Knotenreihe in einer geschlossenen Röhre statt findet, oder nicht.

Nachdem Hopkins gezeigt hatte, dass die directen Versuche genau mit der Theorie bei den genannten Umständen übereinstimmten, zeigte er auch, dass seine Theorie anwendbar sei auf die Resonnanz-Erscheinung, für den Fall, wo in seinen mathematischen Untersuchungen die vorausgesetzten Bedingungen erfüllt seien, nämlich da, wo die Gemeinschaft zwischen der innern und äussern Luft an der Oberfläche der schwingenden Scheibe abgebrochen wäre, und die Luftschwingungen über die ganze Mündung der Röhre gleich wären. Hopkins hat gefunden, dass die Resonnanz, welche eine offene Röhre, deren Länge weniger als ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ oder gleich $2m \,.\, \frac{1}{4}\lambda - C$ ist, hervorbringt, kaum merkbar sei; dass aber wenn ihre Länge etwas weniger als ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ oder gleich $(2m' + 1) \,.\, \frac{1}{4}\lambda - C$ ist, die Resonnanz so zunimmt, dass sie unerträglich wird, und die ganze Schwingungsweise der Scheibe nicht mehr unterhalten werden kann. Hieraus scheint zu folgen, dass in diesen Fällen die Intensität des Schalles proportional sei der Intensität der Luftschwingungen, wie diese, die unter Beihülfe der schwingenden Haut angezeigt worden sind, und durch die Schwierigkeit oder Leichtigkeit die oben

Digitized by Google

erwähnte Scheibe in Schwingung zu erhalten. Dieses Resultat von Hopkins ist im Widerspruch mit dem bis dahin erhaltenen. Nach den gewöhnlichen Angaben, giebt eine offene Röhre die stärkste Resonnanz, wenn ihre Länge sich einem *geraden* (und nicht einem *ungeraden*) Multiplium von $\frac{1}{4}\lambda$ nähert; Savart giebt gerade dieses als das Resultat seiner eignen Versuche, mit einer Röhre von beinahe demselben Durchmesser, als das der Röhre, welche Hopkins anwandte, an; er behauptet aber zugleich, dass die Länge vermindert wird, wenn der Durchmesser zunimmt, die Schwingungen mögen sich über die ganze Rohrmündung erstrecken oder nicht. Dieses ist ganz und gar dem Resultate Hopkins's zuwider, und durch welches er sich veranlasst glaubt mit Sicherheit schliessen zu können, dass, in so fern die Schwingungen gleich ausgebreitet, über die ganze Rohrmündung die in Rede stehenden Erscheinungen von dem Durchmesser der Röhre abhängig seien. Wenn dagegen die Schwingungen blos einen Theil der Rohrmündung einnehmen, so kann Savart's Annahme richtig sein; denn es ist klar, dass wenn die Länge der Röhre einem ungeraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ nahe kommt, die Schallwellen, welche von einem bedeutenden Theil der von der schwingenden Scheibe nicht eingenommenen Rohrmündung zurückgeworfen werden, denen, die von der Scheibe selbst ausgehen, entgegen wirken müssen, und so durch die Interferenz einen grossen Theil der Schwingungen in der Röhre vernichten. In diesem Falle hat man also keine Schwierigkeit, die Abwesenheit von Resonnanz zu erklären. Verlängert oder verkürzt

Digitized by Google

man die Röhre ungefähr um $\frac{1}{4}\lambda$, indem man blos die partiellen Schwingungen in der Rohrmündung beibehält, so entsteht wohl eine Resonnanz, die aber im Vergleich mit derjenigen die Hopkins beobachtet hat, äusserst schwach ist. Dieses ist die Art von Resonnanz, welche die Vorgänger Hopkins's beobachtet hatten.

Hopkins's Theorie erklärt ebenso die bewunderungswürdige Schnelligkeit, mit welcher die verschiedenen Schwingungszustände in den Blasinstrumenten, durch das Öffnen und Schliessen der Löcher, vermittelst der Finger wechseln. Wir haben schon früher gesehen, dass wenn die Ursache, welche die schwingende Bewegung in einer Röhre unterhält, schnell verändert wird (so wie bei dem Übergange eines Tones zu dem andern), die Wirkung der vorhergehenden auf die nachkommenden Schwingungs-Arten der Theorie gemäss, nach einer ausserordentlich kurzen Zeit unmerklich wird. Die Anzahl der in der schnellsten musikalischen Passage in einer Secunde gespielten Töne übersteigt wahrscheinlich nie 10 oder 12, und im Allgemeinen stehen diese in dem obern Theile der Skala, wo mehrere hundert Schwingungen in der Secunde geschehen. Nimmt man diese Anzahl blos zu 200 an, so wird jede von dem Mundstück ausgehende Welle, in der Zwischenzeit zwischen zwei auf einander folgenden Tönen in der schnellsten musikalischen Passage, ungefähr 20 mal am offenen Ende des Instruments zurückgeworfen. Den Berechnungen nach wird es nun wahrscheinlich, dass die Intensität jeder Schallwelle ganz und gar unmerklich wird, wenn diese 5 oder 6mal zurückgeworfen worden ist.

Digitized by Google

Wenn man während eines unbestimmten Geräusches, eines solchen, wie man beständig in einer grossen Stadt hört, oder das durch das Rauschen des Windes in den Blättern der Bäume verursacht wird, oder dem Brausen der Meereswellen u. s. w., sich einer Wand oder irgend einem andern im Wege stehenden Gegenstand, der den Schall zurückwerfen kann, nähert, so merkt man, dass letzterer eine Veränderung erleidet, und mit einiger Aufmerksamkeit kann man nun mit Sicherheit, von dem übrigen Geräusch, einen Ton unterscheiden, der um so höher ist, je mehr man sich dem reflectirenden Gegenstand nähert. Savart *) hat über diese Erscheinung eine sehr interessante Untersuchung mitgetheilt. Wenn er als Grundton der Skala den Ton annahm, den er bei einem Meter Abstand wahrnehmen konnte, und er nachher beobachtete, bei welchen Entfernungen er dann die andern Töne der Skala unterschied, fand er, dass diese Entfernungen immer Theile des Meters waren, die sich unter sich verhielten, wie die Länge der Schallwelle jedes entsprechenden Tones sich zu der Länge der Schallwelle des Grundtones verhält; und als er die bemerkbaren Töne mit denen eines richtig gestimmten Instruments verglich, fand er, dass z. B. das *c*, dessen Schallwellenlänge 48 Zoll ist, auf 55 Zoll von der Wand gehört wurde, oder im Allgemeinen, dass sich die Entfernungen zur Länge der Schallwellen, bei denselben bemerkbaren Tönen, wie 55 : 48 oder wie 1,146 : 1 verhielten. Nimmt man den Schall direct wahr, so kann man

Akustische Interferenz - Erscheinungen.

*) Comptes rendus 2e Série. 1839. p. 1068.

sich dem schallenden Körper nähern oder entfernen, ohne irgend eine andere Veränderung im Schalle zu bemerken, als eine mit der zunehmenden Entfernung abnehmende Intensität. Die oben genannte Erscheinung muss folglich nach dem, was wir gesagt haben, durch die Einwirkung des Zurückgeworfenen auf den directen Schall entstehen. Um diesen Fall näher ins Auge zu fassen, stellte Savart folgenden Versuch an — Eine Glocke die den Ton $\bar{c}$# gab, dessen Schallwellenlänge folglich $\frac{24}{25}$. 24 Zoll oder 0^{m},624 war, wurde an einem Resonnanzboden befestigt, und auf einem freien Platze 40 bis 50 Meter ungefähr von einer senkrechten platten Wand aufgestellt; ferner wurde eine Schnur von der Glocke aus, winkelrecht auf die Wand zwischen beiden gespannt, und die Glocke wurde vermittelst eines Bogens in dauernde schwingende Bewegung versetzt. Wenn man nun mit dem einen offenen Ohre der Wand zugekehrt, während das andere geschlossen, sich von derselben längs der Schnur entfernte, so bemerkte man, dass der Ton für verschiedene Entfernungen von der Wand, eine bedeutend verschiedene Intensität besass: — dass diese Intensität an vielen Punkten null war, und dass sie hingegen in gewissen Stellen zwischen diesen Punkten ihr Maximum erreichte. Als Savart auf diese Weise von der Wand weiterrückte, und auf der Schnur die Punkte, wo Maxima oder Minima stattfanden, bezeichnete, fand er:

1) Dass das erste Minimum auf 0^{m},373 Entfernung von der Wand stattfand, folglich auf einer bedeutend geringeren Entfernung als die Länge einer Schallwelle.

Digitized by Google

2) Dass die andern Minima in Punkten stattfanden, deren gegenseitige Entfernung bald etwas mehr, bald weniger als $0^m,624$ oder die Länge einer Schallwelle betrug; aber die Mittelzahl 40 solcher abgemessenen Entfernungen näherte sich so sehr der Zahl $0^m,624$, dass er kein Bedenken tragen konnte, die Abweichungen zwischen diesem Maasse und den verschiedenen abgemessenen Stellen, bei dieser Art von Untersuchungen als leicht erklärbare Beobachtungsfehler anzusehen.

3) Dass die beobachteten Maxima, im Durchschnitt, eine Schallwellenlänge von einander liegen, dass sie aber nicht in der Mitte zwischen zwei Minima eintreffen, sondern etwas weiter von der Wand entfernt sind.

4) Dass das erste Maximum auf $0^m,148$ von der Wand stattfand, und das zweite auf $0^m,716$; das Verhältniss der letztgenannten Entfernung zur Länge einer Schallwelle, d. h. $\frac{716}{624} = 1,147$, ist beinahe vollkommen das nämliche wie das vorher beobachtete Verhältniss 1,146, zwischen der Entfernung eines reflectirenden Gegenstandes, in welcher man während eines unbestimmten Geräusches einen gewissen Ton und die Schallwellenlänge dieses Tones unterscheiden kann.

Es ist leicht einzusehen, dass die so eben besprochene Erscheinung eine Interferenz-Erscheinung ist, welche durch die Einwirkung der directen und zurückgeworfenen Schallwellen aufeinander entstanden ist. Dasselbe was wir für diesen letzten Versuch gesagt haben, findet bei einem einfachen Schallwellensystem statt, und muss auch für jede dieser ungeheuern Menge Schallwellen-

Digitized by Google

systeme stattfinden, aus welchen wir uns ein undeutliches Geräusch zusammengesetzt denken. Alle die auf diese Weise gebildeten Maxima der verschiedenen Schallwellensysteme müssen folglich besondere Gruppen verschiedener Ordnungen ausmachen, ganz auf dieselbe Weise wie in dem Fransensystem bei den Diffractions-Versuchen, und es ist klar, dass der Punkt wo jeder verschiedene Ton sich am leichtesten unterscheiden lässt, derjenige sein muss, wo das zweite Maximum desselben Tones eintrifft, ganz auf dieselbe Weise und aus demselben Grunde wie man am deutlichsten die verschiedenen Farben in dem zweiten Diffractionsspectrum unterscheidet. Dass dieses vollkommen durch die Erfahrung bestätigt ist, haben wir aus dem oben Angeführten gesehen.

Die angeführten Versuche geben deutlich zu erkennen, dass der Schall eine Phasenveränderung bei seiner Reflection gegen eine ebene Oberfläche erleidet, und dass diese Phasenveränderung derjenigen analog ist, die in einigen speciellen Fällen bei dem Lichte stattfindet*).

Savart hat seine Versuche über diese Art von Erscheinungen auf sehr verschiedene Weise angestellt, und dazu verschiedene schallende Körper angewandt, wie Orgelpfeifen, Saiten u. a.; die Resultate sind stets dieselben geblieben. Die Anwendung der Saiten gab Veranlassung zur Beobachtung einer Thatsache, die wohl nicht ausschliesslich diesen angehört, welche sie aber deut-

*) Auf diesem Umstand beruht ohne Zweifel die von Hopkins angezeigte und hier oben erwähnte Fortrückung des Knotensystems in einer cylindrischen Röhre.

Digitized by Google

licher hervorbringen als die andern schallenden Körper. Er fand nämlich, dass wenn man, während eine Saite einen dauernden Ton giebt, das Ohr nach und nach längs der Reflections-Axe rückt, man alle auf einander folgenden verschiedenen harmonischen Töne, welche die Saite hervorbringen kann, hört. Mit einer Glocke oder andern schallenden Körpern kann man dasselbe beobachten; es fordert aber eine grössere Aufmerksamkeit und Übung in akustischen Versuchen, weil die Nebentöne dieser letzten Körper, nicht wie bei den Saiten so reine musikalische Intervallen mit dem Grundtone bilden. Also kann man durch die Reflection des Schalles alle die verschiedenen Nebentöne, die einem hervorgebrachten Tone nachfolgen, unterscheiden und beobachten, auf dieselbe Weise wie wir gesagt haben, dass man die verschiedenen Töne die zusammen in einem unbestimmten Geräusch entstehen, unterscheiden kann. Savart glaubt, dass diese Art Untersuchungen eine anwendbare Methode an die Hand gäben, um die Ursachen der Verschiedenheiten in dem Klange der verschiedenartigen Instrumente, zu erforschen und zu untersuchen.

Die Versuche, die bis jetzt angeführt worden sind, haben alle voraus gesetzt, dass der Beobachter sich zwischen dem schallenden Körper und dem reflectirenden Gegenstande befinden solle. Savart hat gezeigt, dass dies mit derselben Leichtigkeit ausgeführt werden kann, wenn der schallende Körper zwischen den Beobachter und die reflectirende Fläche gestellt wird.

Eine äusserst leichte Art, diese Erscheinung in dieser letzten Ordnung hervorzubringen, be-

steht darin, dass man ein Stück Papier schüttelt, oder auch in der Hand verknickt, während man dasselbe nach und nach einer Wand nähert. Man bemerkt dann eine Art Ton, der sich von dem vom Papier verursachten Geräusche unterscheidet, und der immer höher und höher wird, je näher das Papier sich der Wand nähert.

Dove*) hat eine andere einfache Weise angeführt, die Interferenz des Schalls nachzuweisen. Diese besteht darin, dass man auf irgend eine Art eine gewöhnliche Glasglocke in eine tönende Bewegung versetzt, während dem man das Ohr in verschiedenen Punkten vor ihre Mündung stellt. Man bemerkt alsdann, dass der Schall fast gänzlich verschwindet, wenn das Ohr sich in der Axe der Glocke befindet. Wenn man, um sich von dieser Erscheinung Rechenschaft zu geben, mit *a*, *b*, *c* und *d*, vier Punkte der Mündungs-Peripherie der Glocke bezeichnet, die gerade einen Quadrant Entfernung von einander haben, und man einen dieser Punkte anschlägt, so muss die Peripherie der Glocke sich während der Schwingungen in Ellipsen verwandeln, deren grössere Axen abwechselnd mit *ac* und *bd* zusammen fallen. Es müssen folglich zu gleicher Zeit verdichtete Schallwellen von *a* und *c*, und ausgedehnte Schallwellen von *b* und *d*, und umgekehrt, zur Axe der Glocke gelangen, welche gegenseitig sich aufheben müssen.

Cagniard-Latour**) hat verschiedene Versuche mit ungleich hervorgebrachten Schallschwin-

---

*) Poggendorff's Annalen LXIV. pag. 272.

**) L'institut. № 227.

Digitized by Google

gungen gemacht und mitgetheilt. Wenn man an der Peripherie eines umdrehenden Rades gleich grosse und regelmässig gestellte Flügel anbringt, so entsteht, wie es bekannt ist, wenn man durch eine Röhre einen Luftstrom gegen die Flügel richtet, ein Ton, dessen doppelte Schwingungszahl in einer Secunde dem Producte aus der Anzahl der Flügel mit der Anzahl der Umdrehungen gleich ist. Cagniard-Latour hat dagegen gezeigt, dass wenn man den Flügeln entweder eine ungleiche Grösse giebt, oder man sie in ungleichen Entfernungen von einander anbringt, bloss ein unbestimmtes Geräusch entsteht, bis endlich die Schnelligkeit der Umdrehung des Rades zu 60 Umdrehungen in der Secunde oder darüber gebracht wird, in welchem Falle dann ein Ton hervorgebracht wird, dessen Anzahl doppelter Schwingungen der Anzahl aller Umdrehungen des Rades in einer Secunde gleich ist. Dieser Ton ist folglich entstanden durch die unregelmässigen und isochronen Schwingungen, oder richtiger durch die unregelmässigen Schwingungen, die in derselben Ordnung nach regelmässigen Perioden wiederkommen. Cagniard-Latour äussert, die Absicht zu haben, diese Art Versuche auf verschiedene Weise anstellen zu wollen, um zu untersuchen, welchen Einfluss eine ungleiche Anordnung der unregelmässigen Schwingungen auf den entstandenen Timbre des Tones ausübt. Beim Untersuchen der Umstände, in welchen eine Rohrpfeife und eine Labialpfeife Töne von derselben Intensität hervorbringen, glaubt er gefunden zu haben, dass dieselben Kräfte bei beiden Pfeifen angewendet werden müssen Die Labialpfeife erfordert eine

Digitized by Google

grössere Menge Luft als die Rohrpfeife, wohingegen diese letzte einen stärkern Druck des Luftstromes fordert.

Tönen des Zinks durch Temperatur-wechsel.

Strehlke *) hat angegeben, dass schnell erwärmte oder abgekühlte Zinkscheiben oder Stangen einen Ton hervorbringen, und hat diese Erscheinung näher untersucht. Wenn man eine Zinkscheibe, die in mehreren Punkten eben so, wie zur Hervorbringung von Klangfiguren unterstützt ist, oder eine Zinkstange, die auf zwei prismatischen Stützen ruht, mit einer Spirituslampe erwärmt, so hört man dicht auf einander folgende Töne, die entferntem Schlittengeläute nicht unähnlich sind. Dieselben Töne wurden hervorgebracht, wenn die Scheibe oder die Stange mit Schnee, oder besser mit einer Kälte-Mischung umgeben waren. Er überzeugte sich, dass diese Töne dieselben waren, die er erhielt durch Anschlagen der Scheibe oder der Stange, also Transversal-Töne. Wenn die Stange auf einen Tisch gelegt wurde, so dass sie überall anlag, mit Ausnahme des einen Endes, welches frei stand ausserhalb der Tischkante, so entstand, während dies freie Ende mit einer Spirituslampe erwärmt wurde, ein unbestimmtes, knisterndes Geräusch. Mit andern Metallen, als Zink, glückte es ihm nicht diese Art Erscheinungen hervorzubringen.

Schall durch Electromagnetismus hervorgebracht.

Eine andere höchst merkwürdige Weise einen Ton hervorzubringen, ist von Page **) angeführt, und von Delezenne ***) bestätiget und variirt

*) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 405.

**) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 411.

***) L'instit. № 254.

Digitized by Google

worden. Page machte aus übersponnenem Kupferdraht eine flache Spirale von 40 Windungen, und befestigte sie in senkrechter Stellung zwischen den zwei Polen eines aufgehängten hufförmigen Magnets; die beiden Enden der Spirale wurden sodann durch eine einfache Voltaische Kette verbunden. So oft die Kette geöffnet oder geschlossen wurde, hörte man einen deutlichen aushaltenden Ton, der im ersten Falle stärker war, als im zweiten. Page überzeugte sich, dass dieser Ton nicht von dem Funken herrührte, der beim Öffnen oder Schliessen der Kette entstand, indem er dieses in einer vom Magneten entfernten Stelle vornahm. Für diese Versuche braucht man nicht besonders starke Magnete anzuwenden. Mit drei ungleichen Magneten, von denen der eine 15, der zweite 10 und der dritte 2 Pfund trug, misslang es nie, und jeder Magnet gab immer die Octave des tiefsten Tones, den man in ihm durch Anschlagen hervorbringen konnte. Delezenne, der diese Versuche wiederholt und bestätigt hat, hat sie zugleich auch auf verschiedene Weise variirt. Er hat unter andern einen aushaltenden Ton in einer hufförmigen Eisenstange dadurch hervorgebracht, dass er zwischen ihren beiden Enden eine kleine magnetische Stahlstange schnell rotiren liess, also ohne unmittelbare Anwendung eines elektrischen Stromes.

Licht.
Cauchy's Versuche über die Undulations-Theorie.

Cauchy, der in einer Reihe Abhandlungen gezeigt hat, wie die Gesetze der Lichterscheinungen von den Gleichungen hergeleitet werden können, welche die schwingenden Bewegungen in einem mit gegenseitigen repulsiven und attractiven Kräften begabten Moleculsystem vorstellen, hat

Digitized by Google

neulich diesen wichtigen Theil der physikomathematischen Literatur mit 3 neuen Abhandlungen bereichert, die weiter nicht bekannt sind, als durch den Bericht *), in welchem Cauchy selbst deren Hauptinhalt in der Akademie der Wissenschaften zu Paris vortrug.

Die erste dieser Abhandlungen setzt die allgemeinen Formeln auseinander, welche die verschiedenen Umstände ausdrücken, die in der Gränze selbst und in den nächsten Umgebungen der scheidenden Ebene zweier Media, durch welche eine schwingende Bewegung sich fortpflanzt, stattfinden. Cauchy hat schon 1836 in einer Abhandlung gezeigt, dass die allgemeinen Formeln für die schwingende Bewegung in einem Medium aufhören geltend zu sein, innerhalb eines Abstandes von den Gränzflächen, welcher mit den Radien der Activitäts-Sphäre der Moleculen vergleichbar ist, und dass sie innerhalb dieses Abstandes gewissen Modificationen unterworfen sind, deren nähere Bestimmung den Gegenstand der jetzigen Abhandlung ausmacht.

In der zweiten Abhandlung hat Cauchy die auf diese Weise aufgestellten Formeln auf die Reflection und die Refraction des Lichts auf einer ebenen Scheidefläche zwischen zwei Media angewandt. Als Resultat seiner Untersuchung giebt er an, dass, wenn die zwei Media durchsichtig sind, die Formeln für die Reflection und Refraction eine reale Constante, nämlich den relativen Refractions-Index der beiden, enthalten, dass aber, wenn hingegen das eine Medium durchsichtig,

*) L'institut. № 253. 258.

während das andere undurchsichtig ist, diese reale Constante zu einer imaginairen Constante übergeht, die selbst von zwei realen Grössen abhängt, deren Werth man bestimmen kann. Eine Folge davon ist, dass das, was man Refractions-Index eines undurchsichtigen Stoffes nennt, in der That nicht existirt.

In der dritten Abhandlung leitet er von den allgemeinen Gleichungen der periodischen Bewegung eines Partikelnsystems, das mit gegenseitigen attractiven und repulsiven Kräften begabt ist, die mathematischen Bedingungen ab, für die speciellen Fälle die vorkommen können, und welche den verschiedenen Klassen der optischen Erscheinungen entsprechen, die wir mit den Namen ellyptische, kreisförmige und gradlinige Polarisation, einfache und doppelte Refraction u. a. bezeichnen.

Dispersion des Lichts.

Mit der Theorie der Dispersion des Lichts hat sich Powell*) fortwährend beschäftigt. Er hat die Refractions-Indices der Hauptstrahlen von 28 verschieden brechenden Media in der Absicht bestimmt, Materialien zur Vergleichung der Theorie mit der Beobachtung zu verschaffen; doch sollten vielleicht die meisten dieser Bestimmungen nur als annähernd betrachtet werden, da die Schwierigkeit, mit den untersuchten Stoffen regelmässige Prismen zu bilden, noch nicht überwunden ist. Das hauptsächlichste Resultat seiner Untersuchungen ist, dass die Verschiedenheiten zwischen der Berechnung und der Beobachtung innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegen, für solche Stoffe, die ein nicht ausgezeichnet grosses Disper-

---

*) L'institut. № 226. 242.

Digitized by Google

sions-Vermögen besitzen, dass aber für solche, die dieses Vermögen in einem hohen Grade besitzen, und besonders Cassiaöl, diese Verschiedenheiten die genannten Gränzen überschreiten, dabei aber doch stets eine gewisse Regelmässigkeit beibehalten, die zu der Vermuthung Veranlassung giebt, dass eine vollständigere Entwickelung der angewandten Formeln zu den noch mangelnden Übereinstimmungen führen könnte. Später hat sich diese Vermuthung vielfältig durch die Beobachtung bestätigt gefunden. Kelland, der über die Dispersion des Lichts eine Theorie aufgestellt hat, deren Schlussformeln, obgleich dieselben, was die Hauptpunkte betrifft, wie die von Cauchy, auf einer für die Rechnung weit bequemere Form entwickelt sind, hat auf Powell's Antrag die Berechnung der Dispersion in Cassiaöl von Neuem vorgenommen, und ist dafür zu einem mit der Beobachtung übereinstimmenden Resultate gekommen.

Vorgeschlagener Versuch zur Entscheidung zwischen den beiden Lichttheorien.

Arago*) hat in der Akademie der Wissenschaften zu Paris einen Vorschlag vorgebracht, durch Versuche auf eine entscheidende Weise zu bestimmen, welche von den beiden Lichttheorien vor der andern den Vorzug verdiene. Nach der Emissionstheorie soll das Licht mit grösserer Schnelligkeit durch ein brechendes Medium wie z. B. das Wasser ist, gehen, als durch die Luft; die Undulationstheorie setzt hingegen das Gegentheil voraus. Nun kömmt die Frage darauf zurück, auf eine entscheidende Weise zu bestimmen, in welchem von diesen beiden Media das Licht die geringste Zeit für denselben Weg anwendet. Wenn

*) L'institut. № 260.

Digitized by Google

man erwägt, mit welcher ungeheuren Schnelligkeit das Licht fortschreitet, so scheint es nahe ans Unglaubliche zu gränzen, durch einen Versuch direct den unendlich kleinen Zeitaugenblick zu messen, welchen das Licht braucht um den Weg den wir ihn darbieten können, zu durchlaufen. Nichtsdestoweniger hat Wheatstone in seinen schönen Untersuchungen über die Schnelligkeit der Electricität, welche im Jahrsbericht 1837 mitgetheilt wurden, schon die Möglichkeit einer solchen Messung gezeigt, und der Vorschlag von Arago, den wir jetzt besprechen, setzt die Anwendung desselben Princips voraus. Die vorgeschlagene Untersuchungsmethode ist folgende. Ein planer Spiegel wird an einer Axe befestigt, die durch eine mechanische Vorrichtung in eine rasch rotirende Bewegung versetzt werden kann. Wenn auf diesen Spiegel ein Lichtstrahl fällt, der von einem 20 Fuss entfernten leuchtenden Punkte herrührt, so folgt, nach den für die Reflection des Lichts bekannten Gesetzen, nach welchen ein reflectirter Strahl während einer gewissen Zeit einen doppelt so grossen Winkel beschreiben muss als die Normale des Spiegels, dass das Bild des leuchtenden Punktes 2 Kreisperipherien von 20 Fuss Radius zu beschreiben scheinen muss, während dem der Spiegel eine Umdrehung beschreibt. Wenn die Rotations-Schnelligkeit des Spiegels bis zu 1000 Umdrehungen in einer Secunde getrieben wird, was in technischer Hinsicht, nach dem was Arago gezeigt hat, ausführbar ist, so muss das leuchtende Bild 2000 Kreisperipherien von 20 Fuss Radius in jeder Secunde zu beschreiben scheinen, sich also mit einer Schnelligkeit

Digitized by Google

von 251,200 Fuss in einer Secunde, oder noch 3 mal schneller als die Erde auf ihrer Bahn, bewegen. Mit der Hülfe eines Fernrohrs kann man sehr leicht einen Bogen von einer Minute unterscheiden, von dem von dem Bilde beschriebenen Kreis. Eine sehr einfache Berechnung zeigt, dass jede solche Minute den $\frac{1}{48200000}$ Theil einer Secunde in Zeit ausmacht, welcher ungeheuer kleine Zeitaugenblick also für unsere Sinne bemerkbar gemacht werden kann. Als leuchtenden Gegenstand schlägt Arago vor, sich eines electrischen Funkens zu bedienen, welcher gezwungen ist zwischen zwei Leiter zu fahren, die so gestellt sind, dass sich der Funke für das Auge als eine mit der Rotations-Axe des Spiegels parallele Linie darbietet. Wenn eine 28 Meter lange, mit Wasser gefüllte Röhre so gestellt wird, dass das Licht welches von der Hälfte der auf diese Weise gebildeten leuchtenden Linie durch dieselbe gehen muss ehe es zum Spiegel gelangt, während das der andern Hälfte der Röhre parallel durch die Luft geht, so muss das erstgenannte, nach der Erklärungsweise der Emissionstheorie ungefähr $\frac{1}{48200000}$ einer Secunde früher zum Spiegel gelangen als das zweite. Die leuchtende Linie muss also im Spiegel so gebrochen scheinen, dass der Theil der Linie, welcher durch das Wasser scheint, um eine Bogen-Minute weiter zurückgezogen sein muss als der andere, so dass wenn wir annehmen dass die Rotations-Axe des Spiegels vertical ist, dessen Bewegung von Osten nach Westen und die Wasserröhre den obern Theil der leuchtenden Linie aufnimmt, so muss sich die Erscheinung so zu erkennen geben, wie beistehende Figur es versinn-

Digitized by Google

licht └┐. Nach der Undulationstheorie muss im Gegentheil das durch das Wasser gehende Licht später zum Spiegel gelangen; das Bild der leuchtenden Linie muss also in diesem Falle die entgegengesetzte Form ┌┘ besitzen. Wenn der eben beschriebene Versuch nicht als vollkommen entscheidend für die Richtigkeit einer der beiden entgegengesetzten Theorien angesehen werden kann, so muss er doch auf eine unbestreitbare Weise entscheiden, welche von diesen beiden Theorien unmöglich richtig sein kann.

Neuer Fall der Interferenz der Lichtstrahlen.

L'Loyd *) hat einen neuen Fall von Interferenz der Lichtstrahlen beschrieben, welchen er mit denselben Eigenschaften begabt betrachtet, wie den Grundversuch der Undulationstheorie, nämlich den von Fresnel bekannten Versuch mit zwei Spiegeln, und der vor diesem dadurch den Vorzug besitzt, dass er weit leichter zu bewerkstelligen ist. L'Loyd's Versuch besteht darin, dass er durch eine sehr kleine Öffnung Licht von einem schwarzen Spiegel mit nahe 90° Incidenz reflectiren lässt, welches auf diese Weise unter einem sehr kleinen Winkel mit dem direct ausgehenden Licht zusammen trifft, mit welchem es also interferiren muss. Das entstandene Fransensystem gleicht, dem Aussehen nach, vollkommen der einen Hälfte von demjenigen, welches in Fresnels genannten Versuch entsteht. Die Berechnungen, die L'Loyd über die auf diese Weise entstandene Interferenz-Erscheinung angestellt hat, zeigen, dass, wenn das Licht durch seine Reflection keine andere Veränderung erleidet, als was

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 95.

Digitized by Google

seine Richtung betrifft, die Franse, welche der mittlern in Fresnel's Versuche entspricht, auf die reflectirende Oberfläche fällt, dass aber, wenn hingegen das Licht bei seiner Reflection eine andere Veränderung erleidet, sei es ein Fortschreiten oder Zurücktreten der Undulationsphasen, das ganze Fransensystem dadurch auf der einen oder der andern Seite ein Fortschreiten erleiden muss, ohne irgend eine Veränderung in der relativen Lage der Fransen. Da man ohne Schwierigkeit die Lage des Fransensystems zu der Ebene des Spiegels ausmessen kann, so glaubt L'Loyd, dass dieser Versuch die zuverlässigste Aufklärung über den Einfluss, welchen die Reflection, wenigstens bei einem sehr grossen Winkel, auf die Phasen des Lichts ausübt, geben könne. L'Loyd hat weiter keine genaue Ausmessung vorgenommen; aber dem Auge nach glaubt er, dass der Abstand des Spiegels von der ersten schwarzen Franse genau dem ganzen Abstande zwischen zwei auf einander folgenden Licht-Fransen gleich war, und zieht daraus die Folgerung, dass die Phasen in dem reflectirten Lichte genau um die *Hälfte der Länge einer Undulation vorgeschoben worden waren.* Gegen diese Folgerung sollte man wohl Ursache haben zwei Anmerkungen zu machen. Für das erste ist es einleuchtend, dass, wenn die Phasenveränderung, welche das reflectirte Licht erleidet, gerade bis zu einer halben Undulationslänge sich erstreckt, die Lage der ersten Franse von der Undulationslänge abhängen muss, woraus folgt, dass diese Franse nicht farblos sein kann, wie sie doch L'Loyd angiebt gefunden zu haben. Wenn sich die genannte Be-

Digitized by Google

merkung bestätgt, dass nämlich die erste Franse farblos sei, und desswegen auf einem grösseren oder kleineren Abstand von der Fläche des Spiegels gelegen, so muss daraus hervorgehen, dass das Licht durch die Reflection eine constante und von der Undulationslänge unabhängige Verschnellerung oder Verlangsamung erlitten hat. Die zweite Anmerkung, die sich darbietet, ist, dass man aus dem Angeführten nicht zu dem Schlusse berechtigt wird, dass die entstandene Veränderung in dem reflectirten Lichte nothwendig aus einer Verschiebung der Phasen bestehen müsse, weil eine Zurückhaltung derselben deutlich dieselbe Erscheinung hervorbringen muss.

Eine besondere Art von Diffractions-Erscheinungen.

Die Untersuchungen, welche bis jetzt über die Diffractions-Erscheinungen, die am Rande des Schattens eines undurchsichtigen Schirmes stattfinden, angestellt worden sind, hatten zum Zweck, die Bilder, welche hinter dem Schirme in einer beliebigen oder unendlichen Entfernung entstehen, zu bestimmen. Knochenhauer*) hat nun die Versuche darüber weiter ausgedehnt, auf die Erscheinungen, die vor dem Schirme oder zwischen diesem und dem leuchtenden Punkte stattfinden, d. h. er hat die Bestimmung der virtuelen Bilder die durch die Interferenz der von dem Schirme divergirenden Lichtstrahlen entstehen, vorgenommen. Zur Hervorbringung dieser Art Diffractions-Erscheinungen bediente er sich folgender Vorrichtung. Über dem Erleuchtungs-Spiegel eines Mikroskops, und in der Verlängerung seiner Axe, wurde ein undurchsichtiger Schirm mit einem feinen kreisförmi-

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 286.

gen Loche versehen, so angebracht, dass das Sonnenlicht durch dasselbe parallel mit der Axe des Mikroskops durchfiel. In einer kleinen Entfernung über diesem Schirme wurde ein anderer angebracht, der ebenso wie der erste mit einer kleinen runden Öffnung versehen war. Wenn man nun, von der Stellung des Mikroskops ausgehend, wo die Kanten der letzt genannten Öffnung deutlich erscheinen, das Mikroskop entweder erhöhte oder senkte, erschien in beiden Fällen ein System gefärbter Ringe. Im ersten Falle erschien die Diffractions-Erscheinung hinter dem Schirme, im zweiten Falle hingegen vor demselben. Was die weitere Ausführung der angestellten Berechnungen betrifft, und die Vergleichung zwischen den Resultaten der Beobachtung und Theorie, so müssen wir auf die Abhandlung selbst hinweisen.

Diffractions-Erscheinung in einem Fernrohr.

Die bekannte Diffractions-Erscheinung, die entsteht, wenn man einen Stern durch eine Fernröhre, deren Objectivöffnung kreisförmig ist, betrachtet, hat Airy*) einer vollständigen Berechnung unterworfen, für deren weitere Ausführung wir auf die Abhandlung hinweisen. Als Hauptresultat kann hier angeführt werden:

1) Dass das Bild des Sternes nicht ein Punkt ist, sondern eine helle Scheibe, deren Intensität von dem Mittelpunkte aus, gegen die Peripherie hin abnimmt.

2) Dass die Radien der das Bild umgebenden gefärbten Ringe für ungleiche Röhren, den Radien der Objectivöffnungen umgekehrt proportional sind.

---

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 86.

Digitized by Google

3) Dass die Radien der drei innern Ringe für das gelbe Licht (deren Undulations-Länge 0,000022 engl. Zoll beträgt) in einer Röhre, deren Objectivöffnung ein engl. Zoll ist, eine Länge, die in Secunden-Bogen ausgedrückt, 3″,7, 6″,09 und 8″,40 betragen, und deren respective Intensität des Lichts sich zu der des Mittelpunktes des Bildes wie $\frac{1}{57}$, $\frac{1}{240}$ und $\frac{1}{620}$ verhält.

Die rasche Abnahme der Intensität des Lichts, die von einem Ringe zu dem nächst darauf folgenden sich zeigt, erklärt auf eine befriedigende Weise, warum bei den hellsten Sternen nur 2-3 und bei den weniger hellen gar keine Ringe gesehen werden können. Die Beobachtung, dass ein leuchtenderer Stern einen grösseren scheinbaren Radius zu haben scheint, als ein weniger leuchtender Stern, wird wieder erklärt durch die Abnahme der Intensität des Lichts von dem Mittelpunkte des Bildes bis zu dessen Peripherie. Airy zeigt, dass ein Stern, dessen Intensität des Lichts im Mittelpunkt des Bildes nicht mehr als doppelt so gross ist, als das schwächste Auge wahrnehmen kann, einen scheinbaren Radius von 1″,17 haben müsse, in einer Röhre, deren Objectiv-Radius 1 Zoll beträgt, und dass ein Stern von einer 5mal grösseren Intensität einen scheinbaren Radius von 1″,97 hat.

Airy scheint nicht die von Schwerdt 1835 herausgegebene Arbeit über die Erscheinungen der Diffraction gekannt zu haben, in welcher die Erscheinung, die uns jetzt beschäftigt, umständlich und mit der Klarheit und Eleganz, wodurch die ganze Arbeit ausgezeichnet ist, abgehandelt wird.

Digitized by Google

Neue Interferenz-Erscheinung.

Brewster *) hat eine sonderbare Thatsache bekannt gemacht, die ihm ganz unerklärlich scheint. Als er das nach Frauenhofer's Methode in einem achromatischen Rohre gebildete Spectrum beobachtete, während dem er dicht vor dem Auge eine dünne Glimmer-Scheibe so hielt, dass die senkrechte Kante gegen das rothe Ende des Spectrums gekehrt war und die Pupille in zwei gleiche Theile theilte, sah er den ganzen sichtbaren Theil des Spectrums mit senkrechten regelmässig gestellten Strichen angefüllt, deren gegenseitiger Abstand um so grösser je dünner die Glimmer-Scheibe war. Die Ursache dieser Erscheinung ist leicht einzusehen, denn da die eine Hälfte des ins Auge fallenden Lichts durch den Durchgang durch die Glimmer-Scheibe verzögert wurde, so musste sie mit der andern interferiren. Was aber dagegen nicht so leicht zu erklären ist, ist, dass diese Erscheinung *ganz und gar nicht stattfand*, wenn die Kante der Glimmerscheibe gegen das violette Ende des Spectrums gekehrt war, der Versuch im übrigen aber ganz auf dieselbe Weise angestellt wurde. Brewster glaubt, dass die eben erwähnten Striche die beste Methode an die Hand geben das ungleiche farbenzerstreuende Vermögen der verschiedenen Medias zu bestimmen; denn ihr gegenseitiger Abstand wird immer in demselben Verhältniss vermindert oder vergrössert, als das ganze Spectrum selbst vermindert oder vergrössert wird, und ihre Anzahl in derselben Abtheilung des Spectrums ist beständig dieselbe.

Babinet hat eine Erklärung mitgetheilt, nach

*) L'institut. № 235.

Digitized by Google

der allgemeinen Theorie der Interferenzen, für einige theils neue, theils schon bekannte optische Erscheinungen, die durch das von zwei parallelen Flächen ausgehende Licht entstehen, wenn die Flächen durch convergirendes Licht erleuchtet sind. Was die ersten anbetrifft mag Folgendes erwähnt werden. Nahe dem Focus eines gegen einen Stern oder irgend einen andern leuchtenden Punkt gerichteten Fernrohrs wird eine Glasscheibe hingesetzt, deren beide Flächen entweder mit einer Mischung von Milch mit Wasser oder auch mit einer verdünnten Lösung von Dextrin überzogen wird, um ihr das Vermögen zu geben von dem convergirenden Lichte erleuchtet zu werden. Wenn die Flächen der Glasscheibe winkelrecht gegen die Axe des Rohres gestellt sind, so erscheint das Bild des Sternes mit demselben weissen concentrischen runden Raume umgeben zu sein, der selbst wieder von mehreren gefärbten Ringen umgeben ist. In jeder andern Stellung der Scheibe sind die Ringe nicht mehr concentrisch mit dem Bilde, und es bildet sich ein weisser Ring, dessen Umkreis, innen und aussen mit gefärbten Ringen umgeben, immer durch dieses Bild geht, und dessen Mittelpunkt auf einer vom Focus auf die Scheibe rechtwinkelig gefällten Linie gelegen ist.

Berechnung der Hyperbeln im zweiaxigen Krystallen bei polarisirtem Lichte.

Wenn eine gleich dicke ebene Scheibe eines zweiaxigen Krystalls, dessen Flächen winkelrecht sind gegen die Linie, die den von den Axen gebildeten Winkel in zwei gleiche Theile theilt, zwischen zwei einander kreuzende Turmaline gelegt wird, so sieht man durch dieselben, wie es bekannt ist, ausser einem System gefärbter Lemniscaten, noch zwei dunkele, durch die Pole gehende hy-

perbolische Verzweigungen, deren Lage und Form sich mit der Lage der Axen, relativ zu den Polarisations-Ebenen der Turmaline, verändert. Diese Hyperbeln sind, mit besonderer Rücksicht auf die Erscheinung in dem Salpeter, von Müller*) der Berechnung unterworfen worden; für die genauere Ausführung derselben verweisen wir auf die Abhandlung selbst. Die Hauptresultate sind, dass die Hyperbeln immer gleichschenklich sind, und dass ihre Asymptoten mit den Polarisations-Ebenen der Turmaline zusammenfallen. Sie können also für irgend eine beliebige Annahme der relativen Lage zwischen den Axen und den Turmalinen construirt werden.

Absorption in doppelt-brechenden Medien.

Die von Arago schon seit längerer Zeit beobachtete Thatsache, dass das polarisirte Licht, welches durch gefärbte doppelt brechende Krystalle geht, ungleiche Farben, mit ungleichen Richtungen relativ zu den Kristallaxen, erhält, ist von Babinet**) einer nähern Untersuchung unterworfen worden. In der im vorigen Jahrsbericht pag. 212 erörterten Arbeit über die optischen Kennzeichen der Mineralien hat Babinet ausgemittelt, dass die sogenannten *negativen* Krystalle, mit wenigen Ausnahmen, die gewöhnlichen Strahlen in grösserem Verhältniss absorbiren als die ausserordentlichen, dass aber dagegen die positiven Krystalle das entgegengesetzte Verhältniss zeigen. Als Erklärung für diesen Polychroismus hat er angegeben, dass alle doppelt brechenden Krystalle, die von weissem unpolarisirtem Lichte erleuchtet werden, einer gewissen

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 273.

**) L'institut. № 255.

Menge gefärbtem und unpolarisirtem Lichte und ausserdem noch einer gewissen Menge polarisirtem Lichte einen freien Durchgang lassen, welche letztere Menge nothwendig wechseln und von der Richtung des auffallenden Lichtes gegen die Axen abhängig sein muss.

Wenn das durchgegangene polarisirte Licht auch gefärbt ist, so muss man, wenn man den Krystall durch einen polarisirenden Apparat betrachtet, eine Menge verschiedener Farbennüancen sehen, von derjenigen an die gar nichts von diesem polarisirtem Lichte enthält, bis zu der die durch die ganze Menge des polarisirten mit dem nicht polarisirtem Lichte entsteht.

Eigenthümlichkeit in der Bildung des Diamants.

Nachdem man angefangen hat, den Diamant wegen seines starken Lichtbrechungs-Vermögens für einfache Mikroskope anzuwenden, ist die Aufmerksamkeit auf gewisse ungewöhnliche Eigenthümlichkeiten, die er zeigt, gerichtet worden. Eine planconvexe Linse von ungefähr $\frac{1}{20}$ engl. Zoll Durchmesser mit der grössten Sorgfalt von dem Opticus Pritchard verfertigt, gab doppelte Bilder von allen Gegenständen, die man durch dieselben betrachtete, und wurde deswegen an Brewster mit der Bitte gegeben, er möge die Ursache dieser unvorhergesehnen Erscheinung erforschen. Obgleich der Diamant, als zu dem regulären Krystallsystem gehörend, nicht doppelt brechend sein soll, hatte doch Brewster schon früher gefunden, dass diese Eigenschaft in grösserem oder geringerem Grade sich bei mehreren von ihm untersuchten Exemplaren zeigte; er schrieb sie der Bildung des Krystalls zu, vor sich gegangen unter dem Einfluss unregelmässiger Kräfte,

Digitized by Google

auf dieselbe Weise wie das Glas durch eine rasche Abkühlung doppelt brechend wird. Diese doppelte Brechung konnte jedoch nicht als die Ursache der erwähnten Erscheinung bei der genannten Linse angesehen werden. Brewster*) nahm deswegen eine nähere Untersuchung derselben vor, und entdeckte dabei, als er paralleles Licht auf seine ebenen Flächen fallen liess, eine grosse Menge paralleler Striche oder Adern, welche anzuzeigen schienen, dass der ganze Diamant aus einer Menge Schichten bestand die ein ungleiches Brechungsvermögen besassen. Brewster fand sich bei dieser Gelegenheit noch mehr bewogen, eine von ihm schon früher geäusserte Vermuthung anzunehmen, nämlich dass der Diamant einen vegetabilischen Ursprung habe, und dass er sich wie der Bernstein, in der Periode seiner Bildung in einem weichen Zustand befunden habe, in welchem seine Dichtigkeit durch einen äussern Druck verändert werden konnte.

Trecourt und Oberhauser**) haben später die Entdeckung dieser Linien in dem Diamant in Anspruch genommmen, als eine von ihnen schon seit längerer Zeit gemachte, und auch bereits mit der wirklichen Erklärung ihrer Natur publicirte Beobachtung. Sie behaupten nämlich bewiesen zu haben, dass diese Linien prismatische Kanäle wären, die bei der Krystallisation leer geblieben sind, und dass sie also nicht, wie Brewster angiebt, als die Gränzen zwischen zwei ungleich dichten Lagen angesehen werden können.

*) L'institut. № 256.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 242.

Eine andere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit des Diamants ist von Airy und Macculagh entdeckt worden. Sie haben nämlich gefunden, dass das Licht bei seiner Reflection auf seiner Oberfläche eine Phasenveränderung erleidet, die ungleich ist, je nachdem das darauffallende Licht in der Reflections-Ebene oder in einer darauf winkelrechten Richtung polarisirt ist, so dass das reflectirte Licht in jeder andern relativen Lage zwischen den Incidenz- und primitiven Polarisations-Ebenen elliptisch polarisirt wird. Diese Eigenschaft, die also der Diamant mit den Metallen gemein hat, veranlasste Macculagh *) zu vermuthen, dass auch das durch einen Diamant gegangene Licht elliptisch polarisirt, und dass seine Eigenschaft doppelt brechend zu sein dadurch erklärbar sei. Das Licht welches durch ein Goldblättchen geht, sollte also auch diese Eigenschaft besitzen; welche letztere Vermuthung auch durch Macculagh's directen Versuch bestätigt worden ist.

Von den subjectiven Complementar-Farben.

In neurer Zeit haben mehrere Verfasser zu zeigen gesucht, dass die sogenannten subjectiven Complementar-Farben, oder Farben durch Contrast, nicht subjectiver sondern objectiver Natur wären. Fechner **) und Dove ***) haben die Frage einer Untersuchung unterworfen und, wie es scheint, vollkommen bewiesen, dass die genannten Verfasser sich geirrt haben, und dass bei dem Versuch, der als Stütze zu ihren Schlüssen diente, und in der

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 544.

**) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 221. 513.

***) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 158.

Digitized by Google

Absicht angestellt war, alle solche Umstände, die der Erscheinung eine subjective Eigenschaft geben könnten, zu vermeiden, beständig etwas der Art ihrer Aufmerksamkeit entgieng.

Die nun von Fechner publicirte Arbeit ist in zwei Abtheilungen getheilt; die erste handelt von den Farben-Erscheinungen, die durch Contrast entstehen, oder den Nüancen in den Complementar-Farben, die zwei ungleich gefärbte Gegenstände erhalten, wenn sie zugleich betrachtet werden, ab; die zweite Abtheilung enthält die Beschreibung der Farbenerscheinungen, die entstehen, nachdem man einen gefärbten Gegenstand betrachtet hat.

Als schlagender Beweis für die objective Natur der Erscheinung hatte Osann folgenden Versuch angeführt. Man legt eine runde Scheibe von weissem Papier von ungefähr 1½ Zoll Durchmesser auf ein gefärbtes Papier. Wenn man nun eine gewöhnliche Fensterscheibe so gegen eine dahinter stehende schwarze Wand stellt, dass man darin die Bilder des gefärbten sowohl als des ungefärbten Papiers abgespiegelt sieht, so erscheint letzteres mit der Complementar-Farbe des gefärbten Papiers. Um nun zu zeigen, dass diese Erscheinung eine objective sei, betrachtete Osann das Bild des weissen Papiers durch ein in einen Pappendeckel angebrachtes Loch, so gestellt gegen das Auge, dass blos das Bild des weissen Papiers sichtbar wurde; in diesem Falle will er die Farbennüancen unverändert gefunden haben, was unwiderlegbar zu Osann's Schlusssatz leiten würde, wenn der Versuch so lange fortgesetzt wird, dass der Eindruck, den das Auge vorher von dem ge-

färbten Papier empfangen hatte, als verschwunden angesehen werden konnte. Fechner hat unterdessen durch mehrere Versuche gezeigt, dass die Farbennüancen, die bei diesem Versuch für das Bild des weissen Papiers entstehen, unabhängig von den gefärbten sind, und dass sie blos von der eignen Farbe der Glasscheibe herrühren. Er wurde darauf zu einer Methode geführt, die Erscheinung der subjectivenComplementar-Farben hervorzubringen, welche, was die Stärke der Farben anbetrifft, alle andern übertrifft. Eine Scheibe von irgend einer hellgefärbten Glassorte, welche entweder foliirt ist, oder auf Quecksilber oder auf einen Metallspiegel liegt, wirft von ihrer obern Fläche ungefärbtes Licht, und von der untern ein Licht, das mit der Farbe der Scheibe gefärbt ist. Ein schmaler Gegenstand hat nun in einer solchen Scheibe zwei Bilder, wovon das eine die Farbe der Scheibe, das andere ihre Complementar-Farbe besitzt. Dove betrachtet diese beiden Bilder durch ein Niccols-Prisma unter dem Polarisations-Winkel; je nachdem die Polarisations-Ebene des Prisma mit der Incidenz-Ebene zusammen fällt oder mit ihr winkelrecht ist, verschwindet das eine oder das andere Bild, und was zurückbleibt zeigt keine Spur von Complementar-Farben. Einen noch weit entscheidenderen Beweis für den subjectiven Ursprung der Complementar-Farben in diesem Versuch, bringt Dove dadurch hervor, dass er mehrere ungleich gefärbte Glasscheiben neben einander auf denselben Metallspiegel oder Quecksilberfläche legt, und die doppelten Bilder eines beleuchteten Gegenstandes durch ein stark brechendes Prisma betrachtet. Alle Bilder, die

Digitized by Google

die Farbe der Glasscheibe selbst haben, geben bald Spectra von ganz ungleicher Form und Lage, je nachdem nämlich das eine oder das andere Ende des Spectrums von der Absorption angegriffen ist, bald dagegen alle die mit den Complementar-Farben nüancirten Bilder, die, obgleich jetzt bei unmittelbarer Betrachtung irgend eine Farbe zu haben scheinen, doch alle ganz gleiche Spectra geben.

Ohne zu bestreiten, dass des Tageslichts eigene blaue Farbe möglicher Weise einen Einfluss auf die sogenannten blauen Schatten, die sich bei einem brennenden Lichte oder bei untergehender Sonne zeigen, ausüben kann, bestreitet er doch Pohlmann's*) Behauptung, dass diese objectiven Farben wesentlich bei der Bildung der Erscheinung sind. Als Beweis dafür führt er an, dass von den beiden Schatten, die unter dem Einfluss zweier Lichtquellen entstehen, die dieselben Farbennüancen, aber eine bedeutend verschiedene Intensität haben, der Schatten des schwächern die gemeinschaftliche Complementar-Farbe hat.

In der zweiten Abtheilung seiner Abhandlung sucht Fechner durch mehrere angeführte Beweise, deren Mittheilung uns hier allzuweit führen würde, zu beweisen, dass die Bilder die entstehen, nachdem man einen hellerleuchteten Gegenstand betrachtet hat, nicht daher kommen, dass sich die Netzhaut in einen entgegengesetzten Zustand versetzt, nachdem der directe Eindruck aufgehört hat, was Lehot und Plateau annehmen, sondern dadurch entstehen, dass ihre Empfind-

---

*) Jahrsbericht 1837. pag. 6.

Digitized by Google

lichkeit für die Farben, denen sie ausgesetzt war, vermindert, und auf diese Weise relativ stärker für die übrigen wird.

Neue Art die subjectiven Farben hervorzubringen.

Eine neue, von Fechner*) angegebene Art, die subjectiven Farben hervorzubringen, verdient hierbei angeführt zu werden. Um durch eine runde rasch rotirende Pappscheibe verschiedene Nüancen von grau hervorzubringen, hatte er diese in 18 concentrische Ringe von gleicher Breite eingetheilt. Der innerste Ring wurde schwarz gemalt; von der Fläche des darauf folgenden wurden 20° weiss gemalt; von dem folgenden 30° u. s. w., so dass der 18te ganz weiss war. Wenn nun diese Scheibe in eine rasch rotirende Bewegung versetzt wurde, sah Fechner mit Erstaunen, statt ungleiche Nüancen von grau, eine Menge Farben, die sowohl vom Mittelpunkte zur Peripherie, als mit der grösseren oder geringeren Schnelligkeit der Bewegung wechselten. Er zeigte diesen Versuch mehreren Personen, welche alle die Scheibe gefärbt sahen, obgleich mit verschiedener Intensität, je nach der Empfindlichkeit eines jeden für die subjectiven Farben. Von dieser Erscheinung, die bei dem ersten Anblick für Göthe's bekannte Erklärung der Entstehung der Farben durch Vermischen in verschiedenem Verhältniss von weiss und schwarz zu sprechen scheint, nimmt Fechner an, dass sie dadurch erklärt werden müsse, dass das Auge, welches nach dem Aufhören der directen Einwirkung des Lichts noch längere oder kürzere Zeit den Eindruck beibehält, diese Eigenschaft in ungleichem Grade besitze, so dass der

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 227.

Digitized by Google

Eindruck der einen Farbe schneller verschwindet als der einer andern. Da nun successive Eindrücke von weissem Licht mit gewissen Zwischenperioden auf einander folgen, so wird der Totaleindruck ein Gemisch von den unmittelbaren mit denjenigen Farben, die nicht Zeit haben, während der Zwischenperiode verlöscht zu werden.

Radicke *) hat eine Abhandlung mitgetheilt, welche die Berechnung und Interpolation der Brechungs-Erscheinungen nach Cauchy's Dispersions-Theorie, mit besonderer Rücksicht auf die doppelt brechenden Krystalle, enthält. Lubbock **) hat eine Berechnung der Oberfläche der Schallwellen mitgetheilt, und Tovey ***) hat nach abstracten theoretischen Gründen die mechanischen Bedingungen für die elliptische Polarisation herzuleiten gesucht. Diese Arbeiten eignen sich nicht zu einem Auszuge, weswegen man sich hier beschränken muss, auf die Abhandlungen selbst hinzuweisen.

Wärme. Vergleichung zwischen den Angaben des Luft- und Quecksilber-Thermometers.

Die zuverlässigsten Angaben, die wir bis jetzt hatten, über die Vergleichung des Quecksilberthermometers mit den Angaben des idealen Luftthermometers in höherer Temperatur, sind aus Dulong's und Petit's Untersuchungen gezogen worden. Durch Rudberg's früher schon mitgetheilte Arbeit über die Ausdehnung der Luft zwischen 0° und 100°, wissen wir jedoch jetzt, dass einer der Ausgangspunkte der Berechnung ihres durch Versuch erhaltenen Resultats unrichtig ge-

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 246.

**) Phil. Mag. XII, 41.

***) Phil Mag. XII, 10.

Digitized by Google

wesen war, und folglich das Schlussresultat nicht richtig sein kann. Auch finden sich die unmittelbaren Resultate ihrer Untersuchungen nicht umständlich genug angeführt, als dass wir mit Anwendung von Rudberg's Ausdehnungs-Coefficienten eine neue Berechnung derselben vornehmen können. Rudberg war dadurch veranlasst, eine neue Untersuchung vorzunehmen, in welcher die erforderlichen Data zur vorstehenden Berechnung von neuem bestimmt werden sollten. Er hat nämlich nach derselben Methode, wie er die Ausdehnung der Luft zwischen 0° und 100° bestimmt hatte, auch die Ausdehnung des Quecksilbers und der Luft bei der Schmelztemperatur des Wismuths und des Bleies mit einander verglichen, und danach hat er die Berechnung der einander entsprechenden Angaben des Quecksilberthermometers und des idealen Luftthermometers bestimmt. Die von Rudberg berechneten Schmelztemperaturen waren:

	Luftthermometer.	Quecksilberthermometer.	Differenz.
Für Wismuth ...	268°,95	272°,72	—3°,77
Für Blei	236 ,22	333 ,82	—7 ,60

Hierauf hat Rudberg die parabolische Gleichung des 3ten Grades gesucht, welche die eben angeführten Resultate ausdrückt, und ist dadurch zu folgendem Verhältniss für die einander entsprechenden Temperaturen im Luftthermometer (t) und im Quecksilberthermometer (T) gelangt:

$$t = 1{,}002675 \,.\, T + \frac{0{,}25691}{(10)^4} \,.\, T^2 - \frac{0{,}28366}{(10)^6} \,.\, T^3$$

Hieraus erhält man folgendes Verhältniss:

Digitized by Google

Quecksilber-thermometer.	Luftthermometer.	Differenz.
— 36°,00	— 35°,96	+ 0°,04
0 ,00	0 ,00	0 ,00
+ 50 ,00	+ 50 ,04	+ 0 ,04
100 ,00	100 ,0	0 ,00
200 ,00	198 ,81	1 ,19
300 ,00	294 ,73	5 ,27

Dieses Resultat weicht sehr bedeutend von demjenigen ab, welches von Dulong und Petit angegeben ist, nach welchem die erforderlichen Correctionen bei Quecksilberthermometern für 200° auf — 2°,95 und für 300° bis auf — 7°,30 gehen sollten. Ausserdem hat Rudberg gezeigt, dass diese Verschiedenheit nicht allein durch die Unrichtigkeit des angewandten Ausdehnungs-Coefficienten der Luft erklärt werden könne. Wenn man nämlich voraussetzt, dass die von Dulong und Petit angegebenen Luft-Ausdehnungen im Quecksilberthermometer bei 200° und 300° richtig bestimmt gewesen waren, und man damit den Ausdehnungs-Coefficienten 0,003646 der entsprechenden Temperaturen im Luftthermometer berechnet, so kommt man zu folgendem Resultat:

Quecksilber-thermometer.	Luft-Volumen.	Luftthermometer.	Differenz zwischen beiden Thermometern.
20°	1	0°	0°
200	1,7389	202,66	+ 2,66
300	2,0976	301,04	+ 1,04

Danach würde also das Quecksilberthermometer nicht nur eine *niedrigere* Gradanzahl als das Luftthermometer anzeigen, sondern auch in seinem Gange so unregelmässig sein, dass die Differenz zwischen beiden Thermometern ungefähr

Digitized by Google

bei 200° ein Maximum erreichen, und später dagegen etwas über 300° gleich 0 werden sollte, ein Fall der von aller Wahrscheinlichkeit entblösst ist, und ausserdem ganz und gar von Rudberg's Versuch widerlegt wird. Rudberg schliesst hieraus, dass sich irgend ein nicht weiter bestimmbarer Fehler in den unmittelbaren Resultaten eingeschlichen habe.

Die Genauigkeit mit welcher Rudberg's Versuche ausgeführt worden sind, veranlasst uns dieselben als vollkommen zuverlässige Ausgangspunkte zur Bestimmung des in Frage gestellten Verhältnisses zwischen den Luft- und Quecksilberthermometern anzusehen. Aber ehe man sie zur vollkommenen Beantwortung der Frage anwenden kann, ist doch noch eine Untersuchung erforderlich, nämlich die, über die Veränderlichkeit der Ausdehnung des Glases in höherer Temperatur. Rudberg hat die absoluten Werthe der Ausdehnung derselben zwischen 0° nnd 100° bestimmt, und nach der Berechnung betrachtet er sie als eine mit der Temperatur proportional wachsende Grösse. Nach Dulong's und Petit's, Hällström's und mehrerer Anderer Versuche, wissen wir jedoch, dass man nicht zu einer solchen Annahme ganz berechtigt sein kann. Wenn man, um sich Rechenschaft zu geben welcher Grad von Unrichtigkeit hierdurch entstehen kann, mit Ausnahme der von Rudberg gefundenen Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100°, und der durch Dulong's und Petit's Versuche bestimmten Variationen derselben bei höherer Temperatur, die unmittelbaren Versuche von Rudberg berechnet, so kommt man zu folgendem Verhältniss zwischen beiden Thermometern:

Quecksilber-thermometer.	Luftthermometer.	Differenz.
200	198,96	— 1,04
300	295,40	— 4,60

Dieses Resultat weicht bei 300° von Rudberg's Berechnung um 0°,67 und von Dulong's und Petit um 2°,7 ab.

Es ist schwer, sich von den Ursachen der Unrichtigkeiten in Dulong's und Petits Bestimmung Rechenschaft geben zu können. Die schon grosse Wahrscheinlichkeit, dass es von einem unvollkommenen Trocknen der Versuchs-Apparate herrühren könne, gewinnt noch eine besondere Stütze, wenn man die unmittelbaren Resultate unter dieser Voraussetzung berechnet.

Nehmen wir an, dass das Volumen der trockenen Luft bei 0° gleich 1 sei, so war das beobachtete Volumen bei 100° = 1,375. Aus Rudberg's Versuch wissen wir nun, dass das Volumen der trockenen Luft bei dieser letzten Temperatur 1,3646 gewesen sein muss, und dass folglich der Unterschied oder 0,0104 erzeugt worden ist durch den Wasserdampf, von dem bei 0° flüssigen und am Glase anhängenden Wasser. Der Wasserdampf machte also 0,007564 von dem Gesammt-Volumen aus. Hieraus folgt dass das

beobacht. Volumen bei 200° = 1,7389, bestand aus
1,7259 Luft und 0,0132 Wasserdampf.

beobacht. Volumen bei 300° = 2,0976, bestand aus
2,0817 Luft und 0,0159 Wasserdampf.

Wenn wir nun bloss auf die trockene Luft Rücksicht nehmen, so wird das Verhältniss folgendes:

Digitized by Google

Quecksilber-thermometer.	Luftvolumen.	Luftthermometer.	Differenz.
0°	1	0°	0
100	1,3646	0	0
200	1,7259	199,09	— 0,91
300	2,0817	296,68	— 3,32

welches Resultat nicht besonders von dem von Rudberg abweicht, wenn man dieselbe Rücksicht auf das Zunehmen der Ausdehnung des Glases bei höherer Temperatur nimmt.

Intermittente Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

Peltier*) hat einen Versuch von Breguet mitgetheilt, welcher das sonderbare Verhalten zu zeigen scheint, dass die Ausdehnung der Körper durch Wärme unter gewissen Umständen intermittent sein könne. Breguet hat nämlich gefunden, dass wenn er einen elektrischen Strom durch die Spirale eines solchen Thermometers, das seinen Namen führt, auf dieselbe Weise wie bei den in dem Jahrsbericht 1839 p. 66 erörterten Versuchen De la Rive's, durchleitete, der Zeiger zum Maximum seiner zuletzt constanten Deviation, durch isochrone vor- und rückwärts gehende Bewegungen, deren Amplituden nach und nach abnahmen, je mehr jenes Maximum erreicht wurde, zu kommen schien. Wenn der elektrische Strom abgebrochen wurde, und die Temperatur der Spirale folglich sank, gieng der Zeiger zu seiner ersten Stellung durch eine ähnliche oscillirende Bewegung zurück. Um diese Erscheinung näher kennen zu lernen, umgab Breguet die Spirale des Thermometers mit einer andern von Kupfer. Wenn nun diese letztere durch einen elektrischen Strom erwärmt wurde, und so durch die strahlende

*) L'institut. № 230.

Wärme ihrer Oberfläche, die des Instruments erwärmte so bewegte sich der Zeiger in einer gleichmässig fortschreitenden Bewegung, ohne die Oscillationen zu zeigen, wie sie bei unmittelbarer Erwärmung des Thermometers durch den elektrischen Strom stattfanden.

Francoeur *) behauptet, öfters gewisse Unregelmässigkeiten in dem Gange der Pendel und Chronometer bemerkt zu haben, die ihm zu der Vermuthung Veranlassung gaben, dass eine solche Intermittenz auch bei der Ausdehnung der Metalle stattfindet.

Übergang der Wärme von einem festen Körper zu einem andern.

Despretz **) hat Versuche angestellt, um zu bestimmen, in wie fern die Wärme bei ihrem Übergange von einem Körper zum andern wirklich ein Hinderniss erfährt, wie Poisson in seinen theoretischen Entwickelungen über die Gesetze der Fortpflanzung der Wärme voraussetzt. Zu diesem Zweck wendete Despretz zwei vierseitige Stangen an, die eine von Kupfer die andere von Zinn, die so genau als möglich an einander passten, so dass sie als eine Stange von doppelter Länge angesehen werden konnten. In diesen Stangen wurden in gleichen Abständen von einander 10 Vertiefungen eingebohrt, und in jede ein Thermometer hineingesetzt. Das eine Ende der Kupferstange wurde mit einer Spirituslampe erwärmt, und später nach Verlauf von ungefähr 3 Stunden, wo alle Thermometer eine gewisse constante Temperatur angenommen hatten, wurde ihr Standpunkt alle 10 Minuten während 2

*) L'institut. № 230.

**) das. № 255.

Digitized by Google

bis 3 andern Stunden angezeichnet; das Mittelresultat der Beobachtungen drückte dann die Vertheilung der Wärme in den Stangen aus. Hierbei zeigte sich nun eine Discontinuität in dem Gesetze der Vertheilung der Wärme, welche nicht allein von dem ungleichen Leitungsvermögen des Kupfers und des Zinns herrühren konnte; sondern durch Zusammenstellung aller Resultate der Beobachtung wurde Despretz zu dem Schluss geleitet, dass wirklich ein Temperatur-Unterschied von 1°,47 zwischen den beiden einander berührenden Oberflächen stattfinden müsse. In einem andern Versuche legte Despretz ein dünnes Blatt Papier zwischen die beiden Stangen, und fand dann bei der Berührungsstelle eine Temperatur-Verminderung von 5½ Grad. Die unmittelbaren Resultate der Beobachtung sieht Despretz als nicht genügend an; und dieses war zu erwarten, wenn man die Continuitäts-Unterbrechung, die nothwendig von den eingebohrten Vertiefungen entstehen musste, in Erwägung zieht.

Wärme leitendes Vermögen der Flüssigkeiten.

Despretz*) hat auch das Vermögen der Flüssigkeiten, die Wärme zu leiten, einer Untersuchung unterworfen, welche zu dem Resultate führte, dass das Gesetz der Wärmeleitung, für die flüssigen sowohl, als für die festen Körper dasselbe ist.

Der Apparat, dessen er sich bediente bei dieser Untersuchung, bestand aus einem Holzcylinder von 218mm. innerem Durchmesser und 1 Meter Länge, und dessen Boden eine dünne Kupferscheibe war, die beständig bei der Temperatur

*) L'institut. № 257.

des Zimmers gehalten wurde. Durch die Seite des Cylinders wurden 12 Thermometer eingeschoben, von welchen die 6 obersten 45mm. Abstand von einander hatten, und die 6 übrigen 90mm. Der Cylinder wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllt, und der letzteren Oberfläche mit einem Kupfergeschirr in Berührung gesetzt, welches heisses Wasser enthielt, das dem Siedepunkte nahe war, und alle 5 Minuten gewechselt wurde. Die Thermometer wurden alle Stunde gelesen. Bei einem Versuche gelangten die Thermometer nach 24 Stunden zu einer constanten Temperatur, und der Versuch wurde 32 Stunden lang fortgesetzt.

Das Mittel des erhaltenen Resultats war:

Therm.	Mitteltemp.	Überschuss.	Quot.
1	46,03	37,24	
2	32,82	24,04	2,2
3	23,31	14,53	2,3
4	17,91	9,13	2,2
5	14,43	5,65	2,2
6	12,23	3,45	

Die Zahlen in der 4ten Columne sind die Quotienten die man erhält, wenn man die Summe des Temperatur-Überschusses des 1ten und 3ten Thermometers über die Temperatur des Zimmers durch den zweiten theilt; die Summe des 2ten und 4ten durch den 3ten, u. s. w. Wie man sieht, sind diese Quotienten überall dieselben, woraus folgt, dass die Temperaturen in Flüssigkeiten nach demselben Gesetze wie in festen Körpern abnehmen.

Von der Wärmemenge des Wasserdampfs.

Pambour*) hat eine Reihe, sowohl in theo-

*) L'instit. № 256.

retischer als in practischer Hinsicht, interessanter Untersuchungen angestellt, über die Wärmemenge, welche der Wasserdampf in gebundenem und freiem Zustande enthält, wenn er sich in dem seiner Temperatur entsprechenden Dichtigkeits-Maximum befindet. Watt, Sharpe und Clement haben aus ihren Resultaten geschlossen, dass bei dem Dichtigkeits-Maximum die latente Wärme des Wasserdampfs um so geringer sei, als seine Temperatur höher ist, und dass diese Quantitäten in einem solchen Verhältniss wechseln, dass die Summe der latenten und der freien Wärme durchgängig dieselbe bleibt, und durch 650° versinnlicht werden kann, das heisst, dass der Wasserdampf eine Wärmemenge enthält, die hinreicht, um die Temperatur von seinem 650fachen Gewicht Wasser um 1°C. zu erhöhen. Dagegen hat Southern aus seinen Versuchen geschlossen, dass die *latente* Wärmemenge constant sei, und dass also die *totale* mit der Temperatur wachse.

Pambour hat auf folgende Weise zu bestimmen gesucht, welche von diesen beiden Ansichten die richtige ist. Da, nach der ersten Ansicht, der Dampf bei dem Dichtigkeits-Maximum immer dieselbe Wärmemenge enthält, so muss aus dieser Ansicht folgen, dass wenn der Dampf, nachdem er von der Flüssigkeit getrennt worden ist, entweder sich ausdehnt, oder durch eine äussere Kraft weiter zusammengedrückt wird, ohne etwas von seiner Wärme zu verlieren, die Temperatur sowohl als die Dichtigkeit in einem solchen Verhältniss wechseln müssen, dass letztere in Bezug auf die erste immer in ihrem Maxi-

Digitized by Google

mum bleibt. Nach Southerns Ansicht muss der Dampf, wenn er ausgedehnt ist, unter seinem Dichtigkeits-Maximum bleiben, und wenn er comprimirt ist, zum Theil zu Wasser verdichtet werden. Um nun ausfindig zu machen, welche von diesen beiden Erscheinungen wirklich stattfindet, brachte Pambour ein Luftmanometer und ein Thermometer in die Verbindungsröhre zwischen dem Kessel und dem Cylinder einer Hochdruckmaschine, und zwei gleiche Instrumente in die Röhre, durch welche der Dampf von dem Cylinder in die Athmosphäre geführt wurde, an. Nach ungleichen Umständen wechselte der Druck in dem Kessel zwischen 2,7 und 4,4 Athmosphären, und in der Ableitungsröhre zwischen 1,4 und 1,03. Mehrere hundert verschiedene Versuche zeigten alsdann, dass der aus dem Cylinder strömende Dampf immer in dem seiner Temperatur entsprechenden Dichtigkeits-Maximum sich befand, was also Watt's und Clement's Ansicht bestätigt. Unter andern Schlüssen hat Pambour auch diesen hieraus gezogen, dass der Dampf während seiner Wirkung in einer Dampfmaschine, sich immer in dem Dichtigkeits-Maximum erhält, und dass also die Anwendung des Mariottischen Gesetzes für die Berechnung der Wirkung der Ausdehnungs-Maschinen, zu einem unrichtigen Resultat führen müsse. Die Anmerkung gegen Watt's und Clement's Theorie, dass sie nämlich, wenn sie consequent ausgeführt wäre, zu dem unrichtigen Resultat führen sollte, dass die latente Wärme des Wasserdampfs negativ sein müsse, wenn seine Temperatur 650° übersteigt, beantwortet Pambour dadurch, dass er

Digitized by Google

die Dichtigkeit des Wasserdampfs bei dieser Temperatur gleich der des Wassers annimmt, und dass folglich über diese Temperatur hinaus der Fall sich zeigt, wo eine schon gebildete Menge nicht in Berührung mit einer Flüssigkeit ist, dass also alle Wärme die ihm weiterhin mitgetheilt wird eine Temperatur - Erhöhung hervorbringt, und dass niemals Dampf über diese Temperatur hinaus in dem Dichtigkeits-Maximum sich befinden könne.

Ausser den Schlüssen die Pambour selbst aus den Resultaten seiner Versuche gezogen hat, bietet sich ein anderer dar, der nicht ohne Interesse ist; der nämlich, dass der von Rudberg beobachtete Umstand, dass die Temperatur des Wasserdampfs nicht von dem Kochpunkt der den Dampf erzeugenden Flüssigkeit abhängt, als ein Folgesatz von diesen Resultaten betrachtet werden kann. Welche Vorstellung man sich auch von dem Einfluss, den die in einer kochenden Flüssigkeit aufgelösten Stoffe auf die Erscheinung des Kochens ausüben mag, so muss man doch annehmen, dass der gebildete Dampf sich in dem Dichtigkeits-Maximum befindet. Ohne Zweifel hat der Dampf in seinem Entstehungsmoment dieselbe Temperatur wie die umgebende Flüssigkeit; aber er muss auch dann eine derselben entsprechende grössere Dichtigkeit haben. Sobald der erzeugte Dampf Zeit gehabt hat, sich von dem moleculairen Einfluss der Flüssigkeit zu befreien, muss er sich ausdehnen, bis seine Spannung der der umgebenden Luft gleichkommt, und folglich seine Temperatur sinken bis zu der Dichtigkeit, die der vorhandenen entspricht.

Digitized by Google

Verhältniss zwischen Raum und Spannung des Dampfes.

Die höchst wichtige Anwendung des Dampfes in neuerer Zeit, als Bewegung erzeugende Kraft, hat eine Menge Arbeiten über die Bestimmung der Gesetze seiner Spannung hervorgerufen. Sie haben grössten Theils den Zweck das Verhältniss zwischen der Spannung und der Temperatur bei welcher der Dampf gebildet wird, zu bestimmen. Obgleich die Kenntniss dieses Verhälnisses einen grossen Werth hat, so enthält sie doch nicht das Erforderliche, um die Gesammt-Wirkung des Dampfes derjenigen Dampfmaschinen, wo man ihn so viel wie möglich zu benutzen gesucht hat, oder in den sogenannten Expansions-Maschinen zu berechnen. Hierzu gehört nämlich noch ein Verhältniss zwischen der Spannung und dem Volumen, das jetzt um so nothwendiger wird, da gezeigt worden, dass das Mariottische Gesetz ganz unzulänglich für diese Berechnung ist. Ein solches empirisches Verhältniss ist von Pambour*) in folgender Formel aufgestellt worden:

$$m = 1287 \cdot \frac{1 + 0{,}003646 \cdot t}{p}$$

in welcher m das Volumen des Dampfes bezeichnet, zurückgeführt auf das Volumen Wassers, welches denselben gebildet hat, p die Spannung in Kilogrammen ausgedrückt gegen eine Oberfläche von einem Quadrat Centimeter, und t die Temperatur in der Skale von Celsius. Um nun das Verhältniss zwischen dem Volumen und der Spannung des Dampfes zu finden, in der Voraussetzung, dass der Dampf in dem seiner Temperatur entsprechenden Dichtigkeits-Maximum sich befinde,

*) Comptes rendus VI. pag. 373.

Digitized by Google

muss man in dieser Formel statt t seinen Werth einsetzen, den man von einem der zuverlässigsten bekannten Verhältnisse zwischen Temperatur und Spannung entnimmt.

Pambour betrachtet als solche:

Southern's Formel für eine Atmosphäre

$$(t = 145{,}36 \sqrt[5{,}13]{p - 0{,}0034542} - 46{,}278)$$

Tredgold's von 1 — 4 Atmosphären

$$(t = 174 \,.\, \sqrt[6]{p} - 75)$$

und Dulong's und Arago's von 4 — 50 Atmosphären

$$(t = 138{,}883 \,.\, \sqrt[5]{p} - 39{,}802).$$

Die Unanwendbarkeit der so erhaltenen Formeln für praktische Rechnungen, hat jedoch Pambour veranlasst, das schon in Frage stehende Verhältniss durch einfachere empirische Formeln auszudrücken zu suchen, die innerhalb gewisser praktischer Gränzen, eine ganz hinreichende Genauigkeit haben. Zwei von diesen hat Pambour mitgetheilt, nämlich für Condensations-Maschinen

$$m = \frac{10000}{0{,}4227 + 5{,}2897 \,.\, p}$$

und für Hochdruckmaschinen

$$m = \frac{10000}{1{,}421 + 4{,}710 \,.\, p}.$$

Durch eine von ihm mitgetheilte Tabelle zur Vergleichung des Volumens des Dampfes, berechnet nach diesen beiden empirischen Formeln und den oben genannten, die genauer sind, zeigt er, dass die erste der beiden letzten Formeln dieses Volu-

Digitized by Google

men, mit für die Praxis hinreichender Genauigkeit zwischen $\frac{2}{3}$ und 4—5 Kilogrammen Druck, und letztere zwischen 2 und 8—9 bestimmt.

Es verdient vielleicht bemerkt zu werden, dass Pambour, obgleich er sagt, die von Mariotte und Gay-Lussac angegebenen Gesetze als Grund zu seiner voraus mitgetheilten Formel angenommen zu haben, doch in derselben den von Rudberg aufgestellten Ausdehnungs-Coefficienten der Luft anwendet, ohne dabei irgend eine Bemerkung hinzuzufügen. Es wäre gewiss ungerecht, zu fordern, dass ein Verfasser, wenn er eine schon bestätigte Thatsache anwendet, immer die Quelle, aus welcher er sie gezogen hat, angeben müsse. Aber *wenn* eine solche Citation stattfindet, ist man vollkommen berechtigt zu fordern, dass sie richtig sei.

Verhältniss zwischen der Spannung und der Temperatur des Dampfes.

Durch einen Ausdruck in Pambour's zuletzt genannter Abhandlung, dass nämlich das wirkliche Gesetz der Zunahme der Spannung des gesättigten Wasserdampfes mit der Temperatur noch unbekannt wäre, war Biot*) zu erinnern veranlasst, dass er schon seit längerer Zeit in der Akademie der Wissenschaften zu Paris eine allgemeine Formel für die Spannung des Wasserdampfs vorgetragen habe. In dem Institut 1833 (№ 26) und in Poggendorff's Annalen 1834 (XXXI. pag. 42) findet man allerdings eine Notiz über diese Arbeit, aber die eigentliche Formel ist doch erst ganz vor Kurzem zu einer allgemeineren Kenntniss gekommen. Diese Formel ist:

$$\text{Log.}\, ft = a - a_1 \cdot \alpha_1^{20+t} - a_2 \cdot \alpha_2^{20+t}$$

*) Comptes rendus VI. pag. 389.

Digitized by Google

in welcher f_t das Maximum der Spannung des Dampfes bei der Temperatur t bezeichnet und in Quecksilber-Millimeter bei 0° ausgedrückt; und:

$$a = 5{,}96131330259$$
$$\text{Log. } a_1 = 0{,}82340688193 - 1$$
$$\text{Log. } a_2 = 0{,}74110951837$$
$$\text{Log. } \alpha_1 = -0.01309734295$$
$$\text{Log. } \alpha_2 = -0.00212510583.$$

Diese Formel ist nummerisch verglichen worden mit Arago's und Dulong's Versuchen bei höherer Temperatur, mit denen von Taylor bei 100° ungefähr, und mit einer noch nicht bekannt gemachten Versuchs-Reihe von Gay-Lussac zwischen 100° und — 20° *C.* Diese Formel stimmte, mit Ausnahme sehr kleiner Abweichungen, durchgängig mit den Resultaten der Versuche. Nichtsdestoweniger wurden nicht mehr als vier Versuche erfordert, um die Coefficienten in Zahlen auszudrücken, zwei nämlich über, und zwei unter 100°.

Gesetz der Abnahme der Wärme mit der Entfernung.

Melloni*) hat durch einen sehr einfachen Versuch den allgemein anerkannten Satz bewiesen, dass die Intensität der strahlenden Wärme umgekehrt proportional ist dem Quadrate der Entfernung. Ein gewöhnliches Differentialthermometer wurde auf die Weise an einem Statif befestigt, dass man es um eine senkrechte, von beiden Schenkeln des Instruments gleich entfernten Axe umdrehen konnte; zwischen beiden Kugeln wurde ein Schirm angebracht. Darauf wurden zwei cubische Gefässe von demselben Metall, von welchen aber die Seite des einen doppelt so

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 124.

gross war als die des andern, auf jeder Seite vor das Thermometer gestellt, und so, dass die Entfernung des grösseren Gefässes von der einen Kugel genau doppelt so gross war als die des kleineren von der andern Kugel. Beide Gefässe wurden mit heissem Wasser gefüllt, das durch Spiritus-Lampen in der Kochhitze unterhalten wurde. Die unmittelbare Einwirkung dieser Lampen auf das Thermometer war vermittelst dazwischen gelegter Schirme gehindert. Wenn die beiden Kugeln der Thermometer untereinander in aller Hinsicht gleich sind, so bewegt sich ihr Index nicht, was anzeigt, dass die beiden Kugeln gleicher Strahlung ausgesetzt sind. Aber die eine strahlende Fläche ist 4 mal so gross als die andere, also muss die Strahlung von jedem Punkte der ersten, der vierte Theil sein von der letzten, und folglich umgekehrt dem Quadrate der Entfernung sein. Wenn der Index des Thermometers die Strahlung des einen Gefässes stärker als die des andern anzugeben scheint, so zeigt sich diese Indication in umgekehrter Richtung, wenn man das Instrument eine halbe Umdrehung beschreiben lässt, was ein Beweis ist, dass die Ursache des Fortschreitens des Index in dem Instrument selbst liegt.

Da Leslie aus seinen Versuchen schloss, dass die Fortpflanzung der strahlenden Wärme nach einem ganz andern Gesetze geschähe, als nach dem eben erwähnten, so ist Melloni in eine umständliche Kritik seiner Untersuchungen eingegangen, und hat dabei gezeigt dass Leslie's Schluss eine Folge war von seiner Unbekanntschaft mit den nunmehr bekannten Gesetzen für den Durchgang der Wärme durch ungleiche Körper.

Digitized by Google

Einfluss der Oberfläche auf das Strahlen der Wärme.

Aus der allgemein bekannten und anerkannten Thatsache, dass das Strahlen der Wärme eines mit warmen Wasser gefüllten Gefässes von Kupfer, Eisenblech, Messing und mehreren anderen Metallen, die gewöhnlich durch Hämmern oder Walzen bearbeitet werden, um so grösser sei, je mehr die Oberfläche des Gefässes geritzt und uneben ist, hat man geschlossen, dass die Politur eines Körpers einen bedeutenden Einfluss auf sein wärmestrahlendes Vermögen ausübe. Obgleich alle Versuche wenig befriedigend waren, um die Erscheinung theoretisch zu erklären, so findet man sie doch als ein experimentell bewiesenes Naturgesetz allgemein angenommen.

Melloni*), der in so vielen Punkten unsere Ansichten über die strahlende Wärme berichtigt hat, hat nun bewiesen, dass die ungleiche Unebenheit oder Politur einer Fläche, nicht den geringsten Einfluss auf ihr wärmestrahlendes Vermögen ausübt. Zu seinen ersten Versuchen über diesen Gegenstand wendete er zwei in der Form sowohl als in der Grösse vollkommen gleiche Scheiben von verschiedenen nicht metallischen Stoffen an, wie Gagath, Elfenbein u. a., an welchen die eine Fläche polirt wurde, die andere hingegen in allen Richtungen stark geritzt, indem sie mit grobem Smirgel gerieben wurde. Wenn nun diese Scheiben wechselweise in die möglichst genaue Berührung mit einem mit kochendem Wasser gefüllten Gefässe gesetzt wurden, während, alles übrige gleichbleibend, die Wärmestrahlung vermittelst eines Thermomultiplicators

---

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 57.

Digitized by Google

gemessen wurde, so fand es sich, dass die Strahlung der polirten und der geritzten Fläche im Durchschnitt von 20 Versuchen beinahe vollkommen gleich war. Um allen Einwendungen gegen dieses Resultat zu entgegnen, welche möglicher Weise von einem mehr oder weniger genauen Contakt zwischen der Scheibe und dem Gefässe hergenommen werden konnten, liess er ein cubisches marmornes Gefäss verfertigen, dessen Wände vollkommen gleich dick, aber auswendig auf eine verschiedene Weise bearbeitet waren. Die eine Wand war polirt, die andere matt geschliffen, die dritte in paralleler Richtung geritzt, und die vierte mit ähnlichen Strichen aber in zwei auf einander senkrechten Richtungen bedeckt. Nichts destoweniger strahlte nun das auf diese Weise zubereitete, mit Wasser gefüllte Gefäss dieselbe Menge Wärme von allen vier Seiten aus. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass das angegebene Gesetz wenigstens nicht für alle Arten von Körpern als allgemein gültig angesehen werden kann. Da die angenommene Regel hauptsächlich auf Versuche gegründet war, die mit Kupfer, Zinn, Zink oder Eisenblech angestellt waren, Körper die sich leicht durch die Einwirkung der Luft mit einer dünnen Oxydschicht überziehen, so konnte man diesen Umstand möglicher Weise als die Erklärung der erhaltenen Resultate annehmen, da dies natürlich schneller bei der geritzten Fläche als bei der polirten geschehen musste, weil die erste eine grössere Berührungs-Fläche mit der Luft hat, als die letzte. Die Unzulänglichkeit dieser Erklärung wurde jedoch dadurch bewiesen, dass bei mit Gold und Platin an-

Digitized by Google

gestellten Versuchen, wo keine solche Oxydation angenommen werden konnte, die geritzte Fläche eine weit grössere Wärmestrahlung gab als die polirte Fläche. Die ungleiche Dichtigkeit der Oberfläche geschmeidiger Metalle, die eine Folge der verschiedenen technischen Operationen sein musste, durch welche man ihnen verschiedene Grade von Unbenheit oder Politur gibt, führte Melloni zu einer andern möglichen Erklärung jener Erscheinung, um so mehr als man im allgemeinen gefunden hat, dass das Vermögen eines Körpers, die Wärme auszustrahlen, in demselben Grade geringer ist, als seine Dichtigkeit grösser ist. Dies veranlasste ihn, ein cubisches Gefäss verfertigen zu lassen, dessen senkrechte Wände aus 4 mit leicht flüssigem Loth zusammen gelötheten Silberscheiben bestanden; zwei dieser Scheiben waren gehämmert, die beiden andern gegossen. Allen Scheiben wurde anfangs derselbe Grad von Politur gegeben, durch Schleifen mit Bimstein und Kohle, und nachher wurde eine gehämmerte und eine gegossene mit grobem Smirgelpapier geritzt. Das auf diese Weise zubereitete Gefäss wurde mit kochendem Wasser angefüllt, und die Strahlung wurde dann nach der Reihe auf allen Seiten untersucht, wobei man folgendes Resultat erhielt:

die gehämmerte	und polirte	Seite	10°
» »	und geritzte	»	18°
» gegossene	und polirte	»	13,7
» »	und geritzte	»	11,3.

Hieraus ist nun ersichtlich, dass die Ritzung das Vermögen die Wärme auszustrahlen in einer gehämmerten Scheibe vergrössert, dagegen dasselbe

Digitized by Google

in einer gegossenen vermindert. In der That muss das Ritzen die Dichtigkeit in der Oberfläche der ersten vermindern, und umgekehrt die der zweiten vergrössern.

Melloni zieht daraus den Schluss, dass das Vermögen die Wärme zu strahlen unabhängig von der Politur der Fläche sei, abhängig aber von seiner durch mechanische Bearbeitung veränderten Natur.

Legrand*) hat versucht, die oben erwähnte, von Melloni bestrittene Thatsache theoretisch zu erklären. Bei der Annahme der Richtigkeit des Gesetzes des Cosinus, und dass folglich die *directe* Strahlung von der Oberfläche von ihren Unebenheiten unabhängig sei, nimmt er doch an, dass die *totale* zum grossen Theil durch die Reflection zwischen ihren Unebenheiten entstehe, und folglich von ihr abhängend sei. Ohne Zweifel trägt die Reflection zwischen den Unebenheiten der Fläche dazu bei, das Strahlen der Wärme zu vergrössern, was auch daraus folgen muss, dass ein Körper mit unebener Fläche eine grössere strahlende Fläche hat, als ein vollkommen glatter. Wenn man aber erwägt, dass eine vollkommen glatte Scheibe durch keine Polirmethode kann hervorgebracht werden, und dass eine polirte Fläche von einer geritzten sich blos durch die weniger tiefen Ritzen unterscheidet, so fällt der eine bemerkte Umstand, als Erklärungsgrund für die Erscheinung, die uns hier beschäftigt, weg. Wenn wir uns zwei vollkommen glatte Flächen vorstellen, von denen man die eine mit sehr feinen und sehr nahe aneinander liegenden

---

*) L'institut. № 252.

Digitized by Google

Strichen versehen hat, und in der andern tiefere, die aber in demselben Verhältniss auch weiter von einander entfernt sind, so bleibt die vergrösserte Fläche sowohl, als die Reflection zwischen den Unebenheiten in beiden Fällen vollkommen gleich. Die Grösse der Unebenheiten im letzteren wird durch die Menge im ersteren Fall ersetzt. Ausserdem wird Legrand's Hypothese durch Melloni's oben erwähntem Versuch mit nicht metallischen Stoffen gänzlich widerlegt.

Polarisation der Wärme.

In einem vorhergehenden Jahresbericht ist angeführt worden, dass Forbes *) über die Polarisation der Wärme eine Reihe Versuche angestellt und daraus geschlossen hat, dass strahlende Wärme von ungleicher Art, in Hinsicht ihres Vermögens durch Reflection polarisirt zu werden, bedeutend von einander abweiche. Wir haben auch erwähnt, dass Melloni **) zu zeigen versucht hat, dass dieses Resultat durch eine nicht vollkommene Vermeidung derjenigen Nebenumstände, die auf dem Versuch Einfluss haben können, veranlasst wurde, und dass, ganz entgegen dem was Forbes behauptet, alle Arten Wärme, von welcher Wärmequelle sie auch herkommen, oder durch welche diathermane Media sie auch gegangen sein mögen, die Polarisation beständig in demselben Grade erleidet. Dieses veranlasste Forbes ***) seine frühern Versuche zu wiederholen, indem er eine besondere Sorgfalt darauf verwandte, alle die von Melloni angedeuteten Fehlerquellen zu vermei-

*) Jahresbericht 1837. pag. 21.

**) Ebend. 1838. pag. 14.

***) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 64.

den, und er ist dessen ungeachtet zu demselben Resultate wie früher gekommen. Er hat auf diese Weise gefunden, dass von der Wärme, die von glühendem Platin ausstrahlend durch eine 0″,06 dicke Glasscheibe gegangen ist, 80—82 Procent polarisirt werden, dass hingegen von der strahlenden Wärme eines mit kochendem Wasser gefüllten Gefässes nur 44 Procent polarisirt werden. Die bei dem ersten Anblick unbegreifliche Verschiedenheit zwischen Melloni's und Forbes's Resultaten, die mit ganz gleichen oder wenigstens in der Hauptsache gleichen Apparaten und Beobachtungsmethoden erhalten waren, hat Forbes, wie es scheint, auf eine vollkommen befriedigende Weise erklärt. Um diese Erklärung beurtheilen zu können, muss man sich vor Allem erst die genauern Umstände sowohl von Forbes's als von Melloni's angewandter Beobachtungs-Methode in's Gedächtniss zurückrufen. Die von der Wärmequelle ausgehende strahlende Wärme wurde durch eine Linse von Steinsalz parallel gemacht. Als polarisirender Apparat dienten zwei Bündel von dünnen Glimmerscheiben, deren Ebenen gegen die Richtungslinie der strahlenden Wärme ungefähr um 35° geneigt waren. Die Wärme, welche durch beide Glimmerbündel gieng, wenn sie so gestellt waren, dass ihre Reflections- oder Polarisations-Ebenen mit einander zusammen fielen, wurde in jedem verschiedenen Versuch = 100 angenommen. Wenn man nun den einen Glimmerbündel so drehte, dass der Reflectionsplan rechtwinklig auf den andern wurde, gab das Galvanometer durch eine Verminderung der auf die thermoelektrische Kette fallenden Wärme zu erkennen.

Die vierte proportionale Zahl zwischen den Anzeigen des Galvanometers vor und nach der Umdrehung, und 100, zeigte wie viel Procent der darauffallenden Wärme der Polarisation entgingen, und der Unterschied zwischen dieser und 100, gab folglich die totale Menge in Procent ausgedrückt, die polarisirt worden war. Wenn man die beschriebene Versuchs-Vorrichtung betrachtet, so sieht man leicht ein, dass die beiden Glimmerbündel auf zwei ganz verschiedene Weisen auf die Resultate einwirken konnten: 1stens durch die specifische Wirkung des Glimmers auf die Diathermansie der durchgehenden Wärme, welche ausschliesslich von der Dicke der Glimmerscheibe abhängt, und 2tens durch die polarisirende Eigenschaft der Bündel, welche wiederum nur von der Menge der Scheiben abhängt. Wenn die Glimmerscheiben eine bedeutende Dicke besitzen, so muss schon die erste Scheibe einen solchen Einfluss auf die darauffallende Wärme ausüben, von welcher Wärmequelle die letztere auch kommen mag, dass in jedem möglichen Falle der eigentliche Polarisations-Versuch mit *einer gewissen Art* von Wärme, nämlich derjenigen die vorzugsweise durch Glimmer geht, angestellt wird. Es ist nun deutlich, dass bei Anwendung solcher Glimmerbündel man dasselbe Verhältniss zwischen den Mengen der polarisirten und nicht polarisirten Wärme erhalten muss.

Um nun die Abweichung zwischen Melloni's und Forbes's Resultaten zu erklären, bleibt noch übrig, die charakteristische Verschiedenheit der von ihnen angewandten Glimmerbündeln anzudeuten. Melloni machte die seinigen auf die Weise, dass er

Digitized by Google

10 Glimmerblätter zusammen legte, die so dünn waren, wie sie mit dem Messer abgesprengt werden konnten. Forbes dagegen verfertigte die seinigen, indem er ein einziges dünnes Glimmerblatt stark glühte, wodurch es in mehrere dünne Blättchen zertheilt wurde, die weit dünner waren, als man sie auf irgend eine mechanische Weise hervorbringen kann. Um sich vollkommen von dem Einflusse der Dicke der Glimmerscheibe auf die Resultate des Versuchs zu überzeugen, setzte er Blätter von verschiedener Dicke zwischen die Wärmequelle und den polarisirenden Apparat, und fand auf diese Weise, dass ein Blatt von 0,003 Zoll Dicke beinahe gar nicht die Eigenschaften der Wärme von ungleichen Quellen veränderte, dass dagegen ein Blatt von 0,016 Zoll Dicke diese Eigenschaften bis zu einem solchen Grade veränderte, dass die Polarisations-Verhältnisse beinahe ganz dieselben blieben, nämlich 80 Procent, sowohl für die Argand'sche Lampe, als für glühendes Platin und für, bis zu 700° erwärmtes Messing. Vor der Einsetzung des Glimmerblatts wurden jedoch nicht mehr als 66 Procent von der vom erhitzten Messing ausgehenden Wärme polarisirt. Man dürfte also wohl die von Forbes angegebene, von der des Lichts abweichende Eigenschaft der Wärme, dass nämlich ihre ungleichen Modificationen in ungleichem Grade polarisirt werden können, als nun vollkommen bestätigt betrachten können.

Vor mehreren Jahren machte Forbes eine Reihe von Versuchen über die Depolarisation der Wärme bekannt, in welchen er zeigte, dass ein polarisirter Wärmestrahl, gleich einem polarisirten Licht-

strahl, bei seinem Durchgang durch einen krystallisirten Körper, eine Vertheilung in zwei, in einander rechtwinkligen Ebenen polarisirte Strahlen erleide, und dass folglich die Erscheinung der Doppeltbrechung sowohl bei der Wärme als bei dem Lichte stattfinde. Forbes hat jetzt seine Versuche über diesen Gegenstand noch weiter ausgedehnt. Unter Voraussetzung einer vollkommenen Analogie zwischen den gleichartigen Erscheinungen der Wärme und des Lichts, hat Forbes durch Beobachtungen an ungleich dicken Glimmerscheiben das Verhältniss $\frac{o-e}{\lambda}$ bestimmt, welches Fresnel's Formeln enthalten, worin $o-e$ die relative Retardation zwischen dem ordentlichen und dem ausserordentlichen Strahl, und λ die Undulations-Länge bezeichnet. Forbes hat gefunden, dass dieses Verhältniss ungefähr 3 mal geringer als bei dem rothen Lichte und $4\frac{1}{2}$ mal geringer als bei dem violetten Lichte ist. Wenn die eine von diesen beiden genannten Grössen bekannt wäre, könnte man auch die andere danach bestimmen, aber da es noch nicht geglückt ist, auf directem Wege weder die Doppelbrechung noch die Undulations-Länge der Wärme zu bestimmen, so kann man von den Resultaten keinen andern Schluss ziehen, als dass entweder: 1) die Doppelbrechung der Wärme bedeutend geringer als die des Lichts sein müsse, oder 2) dass die Undulations-Länge der Wärme ungefähr 3 mal grösser sein müsse als die des rothen Lichts. Am wahrscheinlichsten ist es, dass diese beiden Umstände stattfinden; aber der geringe Unterschied zwischen den Refractions-Anzeigen der Wärme und

Digitized by Google

des Lichts, macht es höchst wahrscheinlich, dass das erste das überwiegende sei.

Zugleich wie die Beweise für die vollkommene Analogie zwischen der Wärme und dem Lichte, *qualitativ* betrachtet, durch Forbes's Versuche bedeutend vermehrt worden sind, haben sich durch dieselben neue Verschiedenheiten zwischen ihren Eigenschaften, *quantitativ* betrachtet, erwiesen, wovon wir uns auf theoretischen Wege durchaus keine Rechenschaft geben können.

Forbes hat auch die Refractions-Indices der verschiedenen Wärme-Arten im Steinsalz zu bestimmen gesucht; die Methode, die er hierbei befolgte, bestand darin, dass er bestimmte, unter welchem Winkel die totale Reflection in einem gleichschenklichen Prisma von Steinsalz stattfindet. Ein bemerkenswerthes Resultat dieser Versuche ist, dass alle Wärme-Arten, nachdem sie durch Glas, Glimmer, Alaun u. a. diathermane Media gegangen sind, einen grösseren Refractions-Index als zuvor erhalten. Es war schwer vorauszusehen, dass ein in dieser Hinsicht so gleichartiger Einfluss von Medien ausgeübt werden sollte, die nach dem was Melloni gezeigt hat, eine so ungleiche Diathermansie, wie z. B. Glas und Alaun, besitzen. Indessen kann dieses Resultat vielleicht noch nicht als eine allgemeine Regel betrachtet werden.

Später, als die eben angeführte Abhandlung, hat Forbes eine neue Reihe von Untersuchungen über Wärme *) herausgegeben; die verschiedenen Abtheilungen sind: "Über die Anwendung des Ther-

---

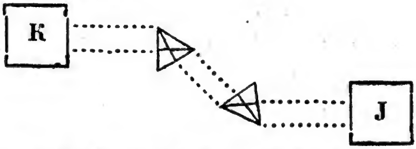
*) L. and E. Phil. Mag. 12, 545.

Digitized by Google

„momultiplicators; — Polarisation der Wärme „durch Turmaline — durch Refraction — durch „Reflection — und circulare Polarisation der „Wärme." Aus den aufgezählten Rubriken ersieht man, dass die eben erwähnte neue Reihe von Untersuchungen von Gegenständen handelt, die Forbes schon früher bearbeitet hatte, und das Hauptsächlichste war also, eine Zusammenstellung und Vervollkommnung der früher mitgetheilten Arbeit zu geben. Nichtsdestoweniger enthält sie auch verschiedenes Neue von Interesse, wovon wir hier nur zwei fernere Beispiele von den schon so zahlreichen Analogien zwischen den Eigenschaften der Wärme und des Lichts mittheilen wollen. Es ist bekannt, dass wenn polarisirtes Licht auf einer refractirenden Fläche unter dem Polarisations-Winkel zurückgeworfen wird, dasselbe ganz und gar in der Incidenz-Ebene polarisirt wird, dass wenn der Incidenz-Winkel *geringer* als der Polarisations-Winkel ist, das Licht in einer Ebene die auf der Incidenz-Ebene der entgegengesetzten Seite liegt, gegen die primitive Polarisations-Ebene polarisirt wird, dass aber im Gegentheil, wenn der Incidenz-Winkel *grösser* ist als der Polarisations-Winkel, die neue Polarisations-Ebene auf dieselbe Seite von der Incidenz-Ebene, wie die primitive, fällt. Forbes hat nun gezeigt, dass dieses Gesetz in allen Punkten auch für die Wärme gültig ist.

Das andere Beispiel ist ein vollkommen geglückter Versuch, mit der Wärme das schöne Experiment zu bewerkstelligen, durch welches Fresnel gezeigt hat, dass das durch zwei inwendige totale Reflectionen unter 45° Azimuth-Verschiedenheit

zwischen der Polarisations- und Incidenz-Ebene polarisirte Licht, circulär polarisirt wird. Bei seinem ersten Versuch wandte Forbes ein Parallelipiped von Steinsalz an, ähnlich Fresnel's Glasparallelepipedon, dessen Winkel aber nach Fresnel's Formel bestimmt waren, mit Anwendung des Refractions-Indexes vom Steinsalz für das Licht. Die von diesen Parallelepipeden verursachte Depolarisation war zwar nicht vollkommen, aber doch sehr bedeutend und folglich unzweifelhaft an den Tag gelegt. Da aber die Winkel des Parallelepipeds auf den Grund des Refractions-Indexes vom Steinsalz für das *Licht* bestimmt worden waren, welcher grösser ist als der für die *Wärme*, so konnte er auch nicht eine vollkommene Depolarisation hervorbringen, weswegen Forbes dasselbe gegen zwei gleichseitige Prismen vertauschte, bei welchen die totale Reflection, nach seinen Berechnungen und mit Rücksicht auf den kleineren Refractions-Index der Wärme, vollkommener erreicht werden sollte. Diese Prismen wurden so aufgestellt, wie es beistehende Figur versinnlicht. Die strahlende Wärme wurde durch die



Glimmer-Säule J polarisirt, und in den beiden Prismen gegen die analysirende Säule K reflectirt. Da die Polarisations-Ebene der Säule J mit der Reflections-Ebene zusammenfiel, so verhielten sich die Intensitäten bei 0° und 90° Azimuth-Unter-

schied zwischen den beiden Polarisations-Ebenen der Säulen wie 100 : 40, d. h. ungefähr dasselbe Verhältniss, als wenn gar keine Reflection stattgefunden hätte; wurde aber die Säule J so gedreht, dass ihre Polarisations-Ebene 45° mit der Reflections-Ebene machte, so wurde das oben erwähnte Verhältniss wie 100 : 94,5, und folglich die Depolarisation beinahe vollkommen.

Früheres Schmelzen des Schnees an den Baumstämmen.

Es ist eine allgemein bekannte Erscheinung, dass der Schnee früher in der Umgebung der Baumstämme oder anderer Gegenstände schmilzt, als auf freiem Felde. Fusinieri hat eine Reihe von Untersuchungen über die Ursachen dieser Erscheinung angestellt, welche ihn zu dem Schluss geführt haben, dass diese Erscheinung gegen die allgemein angenommenen Ansichten von der Wärmestrahlung streite. Melloni*) hat eine Beurtheilung dieser Untersuchungen mitgetheilt, und sucht darin darzuthun, dass alle die von Fusinieri aufgestellten Thatsachen, weit entfernt gegen unsere Ansichten von der strahlenden Wärme zu streiten, im Gegentheile vollkommen mit diesen übereinstimmten, insofern man nämlich auf die von ihm selbst entdeckten Eigenschaften der verschiedenen Arten von Wärme Rücksicht nimmt. Nach seiner Meinung rührt diese Erscheinung davon her, dass der Schnee blos die Wärme von einer gewissen Diathermansie absorbire, und dass er die Eigenschaft besitze, in einem weit höheren Grade die Wärme zu absorbiren, die von gewissen erwärmten Körpern ausstrahlt, als die directe Wärme der Sonne. Um eine hiermit analoge Erscheinung

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 357.

Digitized by Google

hervorzubringen, befreite er seine thermoelektrische Säule von ihrem gewöhnlichen Kienruss-Überzug, und bestrich sie statt dessen mit Bleiweiss, versah sie an beiden Enden mit Röhren, die die Wärmestrahlung der von allen umgebenden Gegenständen verhinderte, und verschloss das eine Rohr, während dem er durch das andere die von einer Lampe ausgehenden und durch eine Steinsalz-Linse concentirten Wärmestrahlen auf die mit Bleiweiss bestrichene Säule fallen liess. Das mit der Säule verbundene Galvanometer zeigte dann eine constante Deviation von 15°. Wenn er nun dicht vor der Kette ein Stück graues Papier einsetzte, welches die directen Strahlen der Lampe gänzlich aufhielt, wich die Nadel des Galvanometers nach und nach immer mehr vom Nullpunkt ab, und blieb nach einigen Minuten auf 35°,5 stehen. Wir haben also hier ein Beispiel, dass ein durch Strahlung erwärmter Körper mehr als eine doppelt so grosse Wirkung als die directe Strahlung ausübt. Wir geben hier die Erklärung dieser Erscheinung mit Melloni's eignen Worten.

"Wir nehmen an, dass die zu der thermo- „elektrische Säule unmittelbar kommenden Strah- „len in 100 gleiche Theile vertheilt sind und „dass 10 von diesen absorbirt, die übrigen aber „durch Reflection zurückgeworfen werden. — Neh- „men wir nun an, dass das dazwischen gesetzte „Papier, nachdem es von der Wärmequelle er- „wärmt worden ist, nur 25 Strahlen zur Säule „schickt, dass aber von diesen 20 absorbirt und „5 reflectirt werden, so ist es klar, dass die vom „Papier ausstrahlende Wärme, obgleich um drei

„Viertel schwächer als die directe Wärme der „Quelle, doch die wirksame Seite der Säule dop„pelt so viel erwärmt als letztere, und folglich eine „doppelt so grosse Wirkung hervorbringt."

Als Poggendorff die Abhandlung Melloni's in seinen Annalen mittheilte, bemerkte er in Bezug auf die angeführte Erklärung dass sie nicht befriedigend wäre, wenn man nicht annähme, dass die strahlende Wärme durch ihre Absorption eine Veränderung in ihrer Qualität erleide; — und die Richtigkeit dieser Bemerkung scheint in der That unbestreitbar zu sein. Denn wenn wir zu Melloni's oben angeführten numerischen Annahmen zurückkehren, so müssen wir voraussetzen, dass die directe Wärme aus der Quelle nicht mehr als 10 Wärme-Strahlen von einer solchen Diathermansie enthält, dass sie von dem Bleiweiss absorbirt werden können. Mehr als diese 10 Strahlen kann folglich die Papierscheibe nicht empfangen, und noch weniger wiedergeben, insofern sie nicht das Vermögen besitzt, die übrigen Wärme-Arten, die sie absorbirt, in einerlei Art umzuwandeln. Die Entwickelung, die unsere Ansichten über die strahlende Wärme durch die vortrefflichen Arbeiten von Melloni erhalten haben, ist noch so neu, dass wir uns keineswegs wundern dürfen, wenn einige Fragen über diesen Gegenstand noch unbeantwortet sind; und unter diesen muss man wohl mit allem Recht den Einfluss der Absorption auf die Diathermansie rechnen. So lange die Wärme strahlend ist, bemerken wir bei derselben ungleiche Arten mit bestimmt verschiedenen Eigenschaften. — Wenn sie durch Absorption in einem Körper zu ge-

Digitized by Google

bundener, oder thermometrischer Wärme übergegangen ist, haben wir wenigstens noch nicht bei derselben eine jener Eigenschaften entdeckt, die auf irgend eine Weise ihren Ursprung charakterisiren. Der oben erwähnte Versuch, so wie viele andere, scheinen bis jetzt deutlich zu beweisen, dass die Wärme, nachdem sie von einem Körper absorbirt worden ist, ihre primitiven Eigenheiten verloren hat, und dass sie, wenn sie sich von neuem in Form von strahlender Wärme von dem erwärmten Körper offenbart, neue Eigenschaften zeigt, die von ihrem ersten Ursprung ganz unabhängig sind, und nur von dem erwähnten Körper abhängen, der jetzt als die eigentliche Quelle betrachtet werden muss.

Da man nun fragen könnte, in wie fern man berechtigt sei anzunehmen, dass der eben angeführte Versuch der erwähnten Erscheinung bei dem Schnee analog sei, was voraussetzt, dass dieser so wie das Bleiweiss, das Vermögen besitze, in ungleicher Menge ungleiche Wärmestrahlen zu absorbiren, so hat Melloni verschiedene andere Resultate mitgetheilt, welche die Frage auf eine directere Weise entscheiden.

Man setzte die wie gewöhnlich geschwärzte thermoelektrische Säule zwischen eine Argandsche Lampe und eine vermittelst einer Spiritus-Lampe zu 400° erhitzte Kupferscheibe, und näherte sie der einen oder der andern dieser Wärmequellen, bis dass die Nadel des Galvanometers auf den Nullpunkt zeigte, welches dann anzeigte, dass das Strahlen der beiden Quellen von gleicher Intensität war. Die Säule wurde nun vertauscht mit einer Messingröhre von der-

selben Form und Grösse, versehen mit einer, in Bezug auf die Axe, senkrechten Scheidewand, welche das Rohr in zwei gleiche Theile theilte die man mit frischem Schnee von 0° anfüllte. Man bemerkte die Zeit, welche der Schnee erforderte, um in dem einen, oder in dem andern Raum zum Schmelzen zu kommen, welches beständig zuerst in dem, gegen das erwärmte Kupfer gewandte Ende stattfand. Im Durchschnitt von mehreren Versuchen war der Schnee in letzterem Ende nach 4 Minuten verschwunden, wogegen die Schnee-Masse, die der Argandschen Lampe zugekehrt war, 9½ Minuten erforderte. Ein cylindrisches Gefäss wurde mit frischem Schnee bis oben angefüllt, welchen man mit einem Holzlinial abschnitt, um ihn mit dem Rande des Gefässes gleich zu machen. Die so gebildete ebene Fläche wurde senkrecht den Wärmestrahlen einer Argand'schen Lampe ausgesetzt, und die Hälfte davon mit einem schwarzen Papier bedeckt, das aber den Schnee doch nicht unmittelbar berührte. Die Strahlen der Lampe fielen also theils auf den Schnee, theils auf das Papier. Nach einer viertel Stunde ungefähr war der Schnee 3 bis 4 Linien tiefer unter dem Papier als daneben in der unmittelbar bestrahlten Fläche weggeschmolzen. Hernach wurde der Apparat in denselben Zustand wie vorher gesetzt, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Argand'sche Lampe mit einer 400° warmen Kupferscheibe vertauscht war. Die Erscheinung zeigte sich dann gerade in umgekehrter Ordnung wie zuvor, d. h. der Schnee, welcher der directen Strahlung ausgesetzt war, war bedeutend mehr geschmolzen, als der Theil, der durch das

Digitized by Google

Papier davor geschützt war. Diese Versuche beweisen vollkommen, dass der Schnee in sehr verschiedenen Graden das Vermögen besitzt, ungleiche Wärme-Arten zu absorbiren; der zuletzt angeführte beweist dabei den von Poggendorff angedeuteten Einfluss des absorbirenden Körpers auf die Diathermanie.

Über die Sonnenwärme und die Temperatur des Weltraums.

Pouillet*) hat eine während mehrerer Jahre fortgesetzte Untersuchung über die Intensität der Sonnenwärme, das strahlende und absorbirende Vermögen der Atmosphäre, die Temperatur des Planetenraums u. m. a. Gegenstände, die alle zur Kenntniss und Bestimmung der Temperatur der Erdoberfläche beitragen, bekannt gemacht. Um die Intensität der Sonnenwärme zu bestimmen, bediente er sich eines eignen Instruments, das er Pyrheliometer nennt, und das aus einem mit einem dünnen Silberbleche verfertigten, cylindrischen, mit Wasser gefüllten Gefäss besteht, dessen einer mit Kienruss geschwärzter Boden abwechselnd rechtwinklig gegen die Sonnenstrahlen und im Schatten gegen den Himmel in gleichen Zeitperioden gerichtet gehalten wird, während die Temperatur des Wassers vermittelst ein durch den andern Boden eingebrachtes Thermometer beobachtet wird. Durch Zusammenstellung der Beobachtungen der Erwärmung des Wassers in der ersten Stellung, und seine Erkaltung in der letzten, kann man die von den Sonnenstrahlen ausgeübte Wirkung bestimmen; diese kann man dadurch ausdrücken, dass man bestimmt, wie gross die Temperatur-Erhöhung wird in ei-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 25. 482.

Digitized by Google

nem Kubik-Centimeter Wasser von der Wärme, die in einer Minute von einer Fläche von einem Quadrat-Centimeter absorbirt wird. Diese Wirkung muss dann das unmittelbare erwärmende Vermögen der Sonnenstrahlen ausdrücken, vermindert um die von der Atmosphäre ausgeübte Absorption. Diese letztere hängt natürlicher Weise von dem Wege, welchen die Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre zurückgelegt haben, ab, also von der Höhe der Sonne über dem Horizont. Durch Zusammenstellung einer grossen Menge von Beobachtungen hat Pouillet gefunden, dass die Resultate in folgender einfachen Formel zusammengefasst werden können:

$$t = Ap^{\varepsilon} \text{*)}$$

in welcher ε den Weg der Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre bezeichnet, zurückgeführt auf die eigne Höhe der letzteren, und als Einheit A und p, zwei Constanten, von welchen die erste das eigentliche erwärmende Vermögen der Sonnenstrahlen ausdrückt, und p die Menge derselben, die

*) Diese Formel ist ganz dieselbe wie die, welche Biot, Poisson und Arago, in ihrem Berichte über Melloni's Versuche, für die Absorption der homogenen Wärme in diathermanen Medien, oder von nicht homogener Wärme in solchen Medien, welche alle Wärme-Arten in gleichem Verhältniss absorbiren, aus dem angeführten Versuche hergeleitet haben. Da bezeichnet aber die Grösse A nicht nur die ursprüngliche Intensität, sondern das Product derselben, und einen Factor welcher von der Reflection auf den Gränzflächen abhängt. Dieser Factor ist beständig kleiner als 1 und A folglich kleiner als die ursprüngliche Intensität. Hieraus muss also folgen, dass Pouillet die Intensität der Sonnenwärme zu niedrig geschätzt hat, da er A als den Ausdruck für dieselbe ansieht.

Digitized by Google

übrig bleibt nach der Absorption in der Atmosphäre. Die Versuche haben $A = 1{,}7633$ gegeben, was also ausdrückt, dass die Wärmemenge, welche die Sonne in einer Minute auf eine Fläche ausstrahlt, die einen Quadrat-Centimeter Ausdehnung hat und von der Sonne so weit wie die Erde entfernt ist, hinreichend ist, um einem Cubus Wasser von einem Centimeter Seite eine Temperatur-Erhöhung von 1°,7633 mitzutheilen. Die Quantität p wechselte für ungleiche Beschaffenheiten in der Atmosphäre, zwischen 0,79 und 0,72, was ein Beweis ist, dass die Atmosphäre von 0,21 bis 0,28 der Sonnenwärme, die in senkrechter Richtung hindurchgeht, absorbirt.

Mit diesen den Versuchen entnommenen Datis hat Pouillet verschiedene Berechnungen angestellt, die hier kurz angeführt werden sollen.

Wenn man die Wärmemenge berechnet, die jährlich der ganzen Erde und ihrer Atmosphäre zuströmt, und man sie über die ganze Erdoberfläche als gleich vertheilt ansieht, so findet man, dass sie hinreichend wäre, eine Eisschicht von mehr als 31 Meter Dicke zu schmelzen.

Wenn die Wärmemenge, die in jeder Minute von der Sonne auf ein Quadratcentimeter Oberfläche der Erde ausgestrahlt wird, bekannt ist, so kann man daraus leicht finden, wie gross die Wärmemenge ist, die in derselben Zeit von der ganzen Sonnen-Oberfläche ausgestrahlt wird; diese muss nämlich das Product sein von 1°,7633, multiplicirt mit der in Quadrat-Centimetern ausgedrückten Fläche einer Sphäre, deren Radius der Entfernung zwischen der Sonne und der Erde gleich ist. Eine einfache Rechnung zeigt dann,

dass, wenn die ganze von der Sonne ausstrahlende Wärme ausschliesslich angewandt würde, um eine auf der Erd-Oberfläche befindliche Eisschicht zu schmelzen, so würde in jeder Minute eine Lage von 11,80 Meter Dicke schmelzen, und folglich im Verlauf eines Jahres eine Schicht von 1551 französischen Lieues. Wenn man das wärmestrahlende Vermögen der Sonnen-Oberfläche kennen würde, so könnte man danach ihre Temperatur bestimmen, unter der Voraussetzung jedoch, dass das Gesetz von Dulong und Petit über die Abkühlung der Körper auf beliebig hohe Temperaturen erstreckt werden kann, was durch directe Versuche, die Pouillet bis zu 1000° erstreckt hat, ganz wahrscheinlich wird. Das Emissions-Vermögen der Sonne ist uns vollkommen unbekannt. Man kann aber doch gewisse Gränzen angeben, innerhalb welcher es sich wahrscheinlich befinden muss; — nämlich die *grösste* mögliche oder 1, und die *kleinste* die bei einem Körper beobachtet worden ist oder $\frac{1}{10}$. Die erste dieser Gränzen giebt die Wärme der Sonne zu einer Temperatur von 1461° und die letzte zu 1761° an; nach dieser Berechnung würde also die Temperatur der Sonne zwischen der Weissglühitze des Eisens und seiner Schmelztemperatur liegen, also vergleichbar sein mit derjenigen, die man durch chemische oder elektrische Processe hervorbringen kann.

Um sich über den Einfluss, den die Atmosphäre auf die Temperatur der Erdoberfläche ausüben kann, Rechenschaft zu geben, fängt Pouillet damit an, die Gesetze des Gleichgewichts der Temperatur in einem mit einer diathermanen Schicht umgebenen sphärischen Körper, der sich im Mit-

Digitized by Google

telpunkt einer sphärischen Hülle befindet, theoretisch zu bestimmen. Das Resultat dieser Untersuchung, für deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen, ist, dass wenn die diathermane Schicht dasselbe Absorptions-Vermögen für diejenige Wärme besitzt, die von der Umgebung ausgeschickt wird, wie für diejenige, welche vom Körper kommt, sie keinen Einfluss auf das Resultat hat, d. h. dass dann nicht eher ein Gleichgewicht stattfindet, als bis der Körper und die Umgebung dieselbe Temperatur besitzen; dass aber, wenn diese diathermane Schicht die Wärme des Körpers in einem grössern Verhältniss absorbirt, als die der Umgebung, die erstere endlich eine höhere Temperatur als die letztere, und die Schicht selbst eine niedrigere Temperatur als diese beiden erhalten muss. Dieser schon früher von Fornier bewiesene Einfluss der diathermanen Media ist sehr merkwürdig. Wenn wir uns z. B. vorstellen, dass die Temperatur der Umgebung beständig bei 0° unterhalten wird, und dass das Absorptions-Vermögen des diathermanen Mediums für die von demselben ausgehende Wärme 0,3, und für die vom Körper ausgehende Wärme 0,8 wäre, so findet man durch die Berechnung, dass der im Mittelpunkte der Umgebung befindliche Körper bis zu 45°,5 erwärmt wird, während dessen die Temperatur der diathermanen Schicht bis 10° unter Null fällt. Die Wärme, die also der Erde zustrahlt, besteht aus der Wärme der Sonne und der des Weltraums. Was die erstere betrifft, so ist es, auf den Grund der bekannten Versuche über die Absorption der Wärme durch diathermane Media im Allgemeinen, höchst wahrscheinlich, dass sie von der Atmosphäre in ge-

Digitized by Google

ringerer Menge absorbirt wird, als die, die von der Erde ausgeht. Was aber die zweite betrifft, scheint sich beim ersten Anblick das Umgekehrte zu zeigen, wenn man sie als von einer Wärmequelle von sehr niedriger Temperatur ausgehend betrachtet. Man darf jedoch bei der Betrachtung der letzteren Wärme ja nicht die Quantität mit der Qualität der Wärme verwechseln. Was die erstere betrifft, so kann man sie sich sehr wohl vorstellen repräsentirt von der Wärme, die aus einer geschlossenen sphärischen Umgebung von sehr niedriger Temperatur ausstrahlt. Was dagegen die letztere anbelangt, so würde diese Vorstellungsart sehr unrichtig sein. Die Wärme des Weltraums kann nicht anders gedacht werden als ausgestrahlt von der unendlichen Menge, der Sonne wahrscheinlich analoger Körper, womit derselbe erfüllt ist.

Die richtigste Vorstellung, die man sich von der erwähnten geschlossenen Umgebung machen kann, ist demnach, dass eine unendliche Menge Punkte von ihrer Oberfläche eine der Sonnenwärme analoge Wärme ausstrahlen, dass aber der bei weitem grössere Theil derselben nicht die geringste Wärme ausschickt. Es ist also nicht ungereimt sich die Wärme des Weltraums von derselben Beschaffenheit wie die der Sonne vorzustellen, und also anzunehmen, dass sie gleich dieser in geringerer Menge von der Atmosphäre absorbirt wird als die Wärme der Erde.

Man kann sich daher ganz gut vorstellen, dass die Erde, wenn sie auch gar nicht von der Sonne erwärmt würde, doch eine bedeutend höhere Temperatur als der Weltraum selbst haben würde.

Um wenigstens annähernd die Temperatur des

Digitized by Google

Weltraums oder die Quantität Wärme, welche von demselben auf die Einheit des Flächenmaasses strahlt, zu schätzen, bestimmt Pouillet zuerst, auf den Grund der oben erwähnten Data, die Quantität Wärme, welche von der Sonne im Durchschnitt unter dem Äquator einem Quadrat-Centimer zuströmt, welche er = 0,56 findet. Diese Quantität, zusammen mit der von dem Weltraum zuströmenden unbekannten Wärmemenge, muss dann, durch die Atmosphäre wirkend, deren Absorptions-Vermögen für die hineinfallende Sonnenwärme durch Versuche bestimmt worden ist, eine Temperatur von 27°,5 oder die bei dem Äquator beobachtete Mitteltemperatur hervorbringen. Sich hierauf stützend, findet er einen Ausdruck für die gesuchte Temperatur des Weltraums, welcher nichts anderes Unbestimmtes enthält als das Absorptions-Vermögen der Atmosphäre für die von der Erdoberfläche ausgehenden Wärme. Wenn diese als die grösste mögliche, oder = 1 angenommen wird, so findet man für die entsprechende Weltraums-Temperatur — 175°. Nimmt man sie aber zu 0,8 an, was, wie Pouillet in einer eignen Reihe von Versuchen darzulegen versucht hat, der kleinste mögliche Werth ist, so wird diese Temperatur — 115°. Pouillet meint, dass der wahrscheinlichste Werth zwischen diesen beiden Gränzen liege, oder bei — 142°.

Eine Berechnung der Wärmemenge, die im Verlauf eines Jahres aus dem Weltraum der Erde zuströmt, zeigt, dass diese hinreichend wäre, eine Eisschicht von 26 Meter Dicke zu schmelzen. Oben ist schon erwähnt worden, dass während derselben Zeit die Sonnenwärme eine Schicht von

Digitized by Google

31 Meter schmelzen könnte; also empfängt die Erde jährlich eine Wärmemenge, die hinreichend ist, um eine Eisschicht von 57 Meter Dicke zu schmelzen; wobei der Weltraum $\frac{5}{6}$ der Quantität von der Sonnenwärme beiträgt.

Mit Bezug hierauf macht Pouillet noch folgende Bemerkung: "man wird ohne Zweifel er„staunt sein, dass der Weltraum mit seiner Tem„peratur von —142°, der Erde eine so bedeutende „Wärmemenge mittheilen könne, die fast der „mittlern, welche die Sonne ihr mittheilt, gleich „kommt; beim ersten Anblick scheint dieses Re„sultat so sehr gegen die angenommenen Ansich„ten über die Kälte des Weltraums und die wär„mende Kraft der Sonne zu streiten, dass man „sie als unzulässig betrachten könnte. Unter„dessen muss erwägt werden, dass die Sonne in „Bezug auf die Erde nur fünf Milliontheile von „dem Himmelsgewölbe einnimmt, und dass sie „also, um dieselbe Wirkung hervorzubringen, „zweihundert tausend mal mehr Wärme aus„schicken muss als der Weltraum mit seiner „Temperatur von —140°."

"Auf der andern Seite könnte man zu dem „Gedanken verleitet werden, dass die Kraft der „Sonne in der oben erwähnten Berechnung allzu „hoch geschätzt worden sei. Denn wenn man „statt der Wärmemengen die Temperaturen un„tersucht, so kommt man zu folgendem Re„sultat: würde die Sonne nicht auf die Erd„oberfläche wirken, so würde ihre Temperatur „auf —89° fallen. Da die Mitteltemperatur unter „dem Äquator 27°,5 ist, so folgt, dass die Wir„kung der Sonne allein eine Temperatur-Erhö-

Digitized by Google

„hung von 116°,5 in den Aequatorialzonen her-
„vorbringt."

Durch Pouillet's Untersuchung veranlasst, bemerkt Elie de Beaumont [*]), dass er schon vor 2 Jahren bei Untersuchungen über die Ursachen, welche gemeinschaftlich zu der höhern Temperatur während der geologischen Perioden beitragen konnten, darunter auch den diathermanen Einfluss der Atmosphäre gezählt habe, der wahrscheinlich damals in mehrerer Hinsicht von anderer Beschaffenheit war als jetzt. Er hält es nicht für unwahrscheinlich, dass der Druck der Atmosphäre während den Steinkohlenperioden bis zu 1 Meter gestiegen sei, und dass die Temperatur der Erdoberfläche allein aus dieser Ursache damals um viele Grade höher war als jetzt. Die Untersuchungen von Adolph Brongniart haben es wahrscheinlich gemacht, dass in dieser Periode die Luft weit mehr Kohlensäure enthalten habe als jetzt. Sauerstoff konnte ebenfalls in grösserer Menge vorhanden gewesen sein, und sich später durch die Folge von Verbrennungen vermindert haben. Eben so vermuthet er, dass in dieser Periode, wo es kein Polareis gab, die Wassergas-Menge in der Atmosphäre weit bedeutender gewesen sei als jetzt.

Wärme, entwickelt durch Reiben.

Wenn zwei Körper gegen einander gerieben werden, wird bekanntlich Wärme entwickelt, die in gewissen Fällen hinreicht, um leicht entzündliche Körper anzuzünden; — aber welchen Antheil der eine oder der andere dieser Körper an dieser Erscheinung, in Hinsicht seiner Natur und der Beschaffenheit seiner Oberfläche nimmt, ist

[*]) L'institut. № 241.

Digitized by Google

bis jetzt noch unbekannt. Hierüber hat Becquerel*) eine Untersuchung mitgetheilt.

Es ist leicht einzusehen, wie vielen Schwierigkeiten man begegnet, wenn man das ungleiche Verhältniss bestimmen will, in welchem zwei ungleiche gegen einander geriebene Körper Wärme entwickeln. Die Ungleichheit im wärmeleitenden Vermögen und in der Wärme-Kapacität der Körper, so wie die Transmission der entwickelten Wärme von dem einen Körper zum andern, üben einen bedeutenden, für die eigentliche Frage aber fremden Einfluss aus, welcher sehr schwer, wenn nicht unmöglich, vollkommen zu entfernen ist.

Um aber die Frage soviel wie möglich auf den einfachsten Ausdruck zurückzuführen, stellte Becquerel seine Versuche auf folgende Weise an. Den Körpern, mit welchen der Versuch vorgenommen werden sollte, und die vorzugsweise unter den schlechten Wärmeleitern gewählt wurden, gab man dieselbe Form und Grösse. Das Reiben wurde durch eine solche Vorrichtung bewerkstelligt, dass man den Druck und die Schnelligkeit bestimmen konnte.

Der Temperatur-Unterschied der beiden geriebenen Flächen wurde rasch nach ihrer Trennung mit einer thermoelektrischen Säule, welche mit einem Galvanometer in Verbindung stand, gemessen. Wenn der Versuch mit zwei gleichen Körpern angestellt wurde, von welchen der eine eine glatte, der andere eine geritzte Fläche hatte, zeigte letzterer stets eine höhere Temperatur als der erstere.

Von den Versuchen mit ungleichen Körpern

---

*) L'institut. № 249.

theilen wir hier einige Resultate mit in welchen der erstgenannte Körper derjenige ist der bei dem Reiben die meiste Wärme annimmt.

Polirtes Glas u. Kork im Verhältniss*) wie 34:5
Mattgeschliffenes Glas und Kork . . . wie 40:7
Silber und Kork . . . . wie 50:12
Caoutschouc und Kork. . . . . wie 29:11

Es ist bis dahin noch nicht möglich gewesen, trotz der zahlreichen, mit ungleichen Arten von Körpern gemachten Versuchen, irgend ein einfaches Gesetz ausmitteln zu können, und zwar wegen der Menge verschiedener Ursachen, die gemeinschaftlich das Endresultat bedingen. Doch kann man so viel daraus schliessen, dass die Natur des geriebenen Körpers einen Einfluss auf die Erscheinung ausübt, der nicht allein von dem Wärme leitenden Vermögen, der Wärme-Capacität, und der Beschaffenheit der Oberfläche des Körpers abhängt.

Hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Hervorbringung von Wärme und von Elektricität durch Reibung, hat Becquerel folgenden Schluss aus seinen Versuchen gezogen: Das Reiben der Körper gegen einander verursacht eine Entwickelung von Wärme und Elektricität, welche in einer gegenseitigen Abhängigkeit stehen; diese ist aber so verwickelt, dass es noch nicht möglich gewesen ist, zu bestimmen, welche von beiden der andern vorangeht. In dieser Hinsicht lässt sich also blos muthmassen, dass die Wärme durch die

*) Was hier eigentlich unter *Verhältniss* zu verstehen ist, ist nicht deutlich genug ausgedrückt. Die oben erwähnten Versuche geben, wie schon gesagt, die Temperaturunterschiede zu erkennen; sie sind aber nicht hinreichend, um irgend ein Verhältniss zu bestimmen.

Digitized by Google

Elektricität entsteht, wenn die Körper von derselben Natur, und schlechte Wärmeleiter sind, und sich blos hinsichtlich der Beschaffenheit ihrer Oberflächen unterscheiden. Die Fläche, die sich am meisten erwärmt, nimmt negative Elektricität, die andere positive an. Wenn die Körper ungleich sind, findet ein weit verwickelteres Verhältniss statt.

Die hier angeführte Zusammenstellung über die Wärme und Elektricität, veranlasste Becquerel eine gleiche zwischen dem Lichte und der Elektricität zu machen, welche wir hier mit seinen eigenen Worten anführen wollen. "Man weiss", sagt er, "dass die Phosphorescenz jedes-„mal hervorgebracht wird, wenn die Atome eines „schlechten Leiters der Elektricität, durch Schlag, „Reibung, Wärme, Licht, elektrischen Schlag „oder durch die Zersetzung bei chemischen Pro-„cessen erschüttert werden. Diese Ursachen sind „ganz dieselben wie die, welche Elektricität ent-„wickeln; wenn die Erscheinung moleculairer „Art ist, so muss die Wiedervereinigung der, „bei den Partikeln entwickelten Elektricität, eine „unendliche Menge kleiner Funken hervorbringen, „die zusammen einen Schein der Art wie die Phos-„phorescenz bilden. Man kann folglich bei dieser „letzteren einen elektrischen Ursprung annehmen."

"Wir waren vollkommen unwissend über den „Ursprung der Phosphorescenz bei den Leucht-„würmern und Infusorien, bis Ehrenbergs „Untersuchungen uns hierüber Aufschluss ga-„ben. Dieser Physiolog hat mit vieler Sorgfalt „das Licht untersucht, welches die Infusorien „und Anneliden, die das Meer leuchtend machen,

Digitized by Google

„hervorbringen. Als er unter seinem Mikroskope „einen Wassertropfen, der solche kleine Thiere „enthielt, betrachtete, sah er mit Erstaunen, dass „das diffuse Licht, das sie umgab, nichts anderes „war, als die Vereinigung einer Menge Funken, „die von allen Theilen des Körpers ausgiengen, „besonders bei den Annaliden. Diese Funken, „die mit grosser Schnelligkeit auf einander folg-„ten, hatten eine solche Ähnlichkeit mit elek-„trischen Funken, dass Ehrenberg kein Be-„denken trug, sie als identisch mit diesen zu be-„trachten. Er hat sich ausserdem überzeugt, „dass das ausgeschickte Licht nicht durch eine „besondere Secretion entsteht, sondern durch „die Willkühr des Thieres, und dass diese sich „äussert, so oft das Thier durch mechanische „oder chemische Mittel gereizt wird, d. h. wenn „man das Wasser in Bewegung versetzt, oder in „dasselbe Alkohol oder Säure hineingiesst. Die-„ses zeigt eine neue Analogie zwischen diesen „Thieren und den elektrischen Fischen, die nicht „eher als bis man sie reitzt einen elektrischen „Schlag von sich geben."

"In Betracht aller dieser Umstände sollte man „wohl berechtigt sein, mit Berzelius und an-„deren Physikern anzunehmen, dass das durch die „Verbrennung entwickelte Licht als das Resultat „einer unendlichen Menge kleiner elektrischer „Funken, die durch die Vereinigung des brennen-„den mit dem verbrennenden Körper hervorge-„bracht werden, betrachtet werden könne."

"Wir sehen also, dass das Vereinigungsband „zwischen dem Lichte, der Wärme, und der „Elektricität von Tag zu Tag enger wird, und

Digitized by Google

„dass diese drei Materien, die in der moleculairen „Constitution der Körper eine so bedeutende Rolle „spielen, nach aller Wahrscheinlichkeit, von ei- „nem und demselben Principe herrühren, das „ätherischer Natur, und in dem Raume und in „allen Körpern verbreitet ist." —

Elektricität. Theorie ihrer Vertheilung.

Von Faraday's Versuchen über Elektricität sind in diesem Jahre die 11te, 12te, 13te und 14te Fortsetzung bekannt gemacht worden. Die 3 ersten beschäftigen sich mit der Theorie der Vertheilung der Elektricität in einem isolirten Körper unter der Einwirkung eines in der Entfernung stehenden elektrisirten Körpers. In der 11ten*) Fortsetzung sucht Faraday zwei allgemeine Grundsätze für die Theorie der Elektricität aufzustellen, nämlich 1tens dass die ganze Wirkung eines elektrisirten Körpers auf einen andern, oder was Faraday *Induction* nennt, unmittelbar von Partikel zu Partikel des isolorirenden Gegenstandes geschieht, welcher diese trennt, und 2tens dass zwei ungleich isolirende Media ein ungleiches Vertheilungs-Vermögen (different inductive capacitees) haben. Ein Satz wie der erste, der vollkommen unsere ersten Grundbegriffe hinsichtlich der Theorie der Elektricität umwirft, und von einem Naturforscher wie Faraday, als ein unmittelbares Resultat einer genauen Untersuchung aufgestellt ist, muss unsere Aufmerksamkeit im höchsten Grade auf sich ziehen. Welchen Werth Faraday selbst auf diesen Gegenstand legt, ersieht man am besten aus folgendem Auszuge: "Unter den Wirkungen verschiedener Art in welche

*) Phil. Mag. XIII. pag. 281. 355. 412.

Digitized by Google

„man die Elektricität eintheilt, giebt es keine, „meiner Meinung nach, welche an Wichtigkeit „diejenige, die wir *Induction* nennen, übertrifft, „oder ihr nur vergleichbar wäre. Diese hat den „ausgedehntesten Einfluss auf die Erscheinungen „der Elektricität, da es scheint, dass sie an allem „Theil nimmt, und sie hat ganz den Character eines „wichtigen Grundprincips. Ihre richtige Auffas- „sung ist so wichtig, dass wir, wie mir scheint, „in unsern Untersuchungen über die Gesetze der „Elektricität keine Fortschritte machen können, „wenn wir uns nicht vorher mit ihrer Natur „genau bekannt gemacht haben" und "Körper „können nicht eine absolute, sondern nur eine „relative Ladung annehmen, und durch ein Princip, „welches dasselbe ist, wie das was wir *Induction* „nennen. Eine jede Ladung ist durch Induction „unterhalten. Die Erscheinungen der Intensität „umfassen alle das Princip der Induction. Alle „Erregung (excitation) der Elektricität, hängt von „der Induction ab, oder steht mit ihr in direc- „tem Zusammenhange. Alle Ströme setzen eine „vorhergehende Intensität, und folglich also eine „vorhergehende Induction voraus. Die *Induction* „scheint eine wesentliche Rolle, sowohl bei der „ersten Entwickelung der Elektricität, als bei den „daraus entstehenden Erscheinungen zu spielen."

Die bekannte Thatsache, dass ein zerlegbarer Körper, der im flüssigen Zustande einem elektrischen Strome freien Durchgang gestattet, sich in seine einfachen Bestandtheile zerlegt, zeigt eine ganz entgegengesetzte Erscheinung, wenn er sich in fester Form befindet; dieses veranlasste Faraday, als eine Bedingung für den Durchgang des Stromes,

Digitized by Google

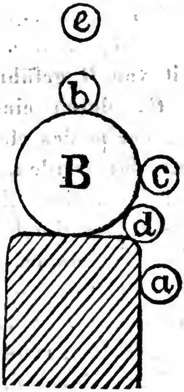
eine gewisse eigne moleculaire Anordnung anzunehmen, entstanden durch eine Induction von Partikel zu Partikel, welche sowohl in festem als in flüssigem Zustande stattfindet, deren Wirkungen aber im ersten Falle von den Kräften, welche die Partikeln in einer bestimmten, gegen einander relativen Lage halten, entgegengewirkt wird. Dadurch wird er veranlasst zu schliessen, dass die Induction von Partikel zu Partikel geschieht, und um die Richtigkeit dieser Annahme darzulegen, stellte er mehrere experimentale Beweise an, von denen die hauptsächlichsten hier kurz angeführt werden sollen. Der erste allgemeine Satz, den Faraday zu beweisen sucht, ist, dass kein Körper, weder Leiter noch Nichtleiter, irgend eine absolute Ladung von positiver oder negativer Elektricität annehmen kann. Auf folgende Weise sucht er dieses durch Versuch zu beweisen. Ein isolirtes Holzgestell von kubischer Form und 12 Fuss Seite, wurde mit einem Netz von Metalldraht umgeben, dessen Theile alle in vollkommene metallische Berührung durch Streifen von Zinnfolie gebracht wurden. Auf der einen Seite wurde eine 6 Fuss lange Glasröhre befestigt, durch welche ein Metalldraht, der mit einer starken elektrischen Maschine in Verbindung stand, mitten in die von dem Würfel eingeschlossene Luftmasse hineinreichte. So lange der Würfel isolirt war, befand sich das Metallgewebe in starker elektrischer Ladung; wenn dagegen das Metallgewebe mit der Erde in Verbindung gesetzt wurde, war die Leitung mit der Maschine rasch unterbrochen, und wenn man in demselben Augenblick oder gleich darauf den Würfel isolirte, so zeigte es sich

Digitized by Google

dass die eingeschlossene Luftmasse nicht das geringste Vermögen besass, dem Würfel eine Ladung mitzutheilen. Faraday schliesst nun hieraus, dass die eingeschlossene Luftmasse nicht die geringste elektrische Ladung annehmen kann — ein Resultat das gewiss nicht unerwartet sein sollte. Den Fall hingegen, wo ein Leiter von einem Nichtleiter umgeben ist, hat Faraday keinem Versuche unterworfen, obgleich er bestimmt äussert, dass in diesem Falle ebenfalls keine absolute Ladung stattfinden kann. Er betrachtet hier den isolirten Leiter, in gleichem Verhältniss zu den Wänden des Raumes stehend, wie die innere Belegung einer Leidner Flasche zu dem äussern. Diese Annahme betrachtet er als hinreichend bewiesen durch die von Coulomb dargelegte Thatsache, dass alle Elektricität in einem geladenen Leiter sich auf seiner Oberfläche befinde, woraus hervorgeht, dass ein Leiter der Elektricität nicht körperlich geladen (bodily charged) werden könne. Zur Widerlegung der bis jetzt angenommenen Erklärungs-Art dieser Thatsache, wodurch dieselbe auf die abstossende Kraft in der freien Elektricität zurückgeführt wird, ist nichts angeführt.

Den angeführten Satz, dass alle Induction von Partikel zu Partikel geschicht, und dass keine unmittelbare Einwirkung auf Entfernung stattfindet, will Faraday dadurch einleuchtend machen, dass er zu beweisen sucht, dass die Inductions-Wirkung selbst nicht nothwendig nach der geraden Linie geschehe, sondern dass sie durch verschiedene Umstände genöthigt werden kann, krummlinige Umwege zu nehmen. Um dieses zu beweisen, wendet Faraday folgende Vorrichtung an. Ein

Cylinder aus Schellack verfertigt, von 0,9 Zoll Durchmesser und 7 Zoll Länge, wurde vermittelst eines an dem einen Ende angebrachten hölzernen Fusses aufrecht aufgestellt. Nachdem das obere Ende des Cylinders durch Reiben negativ elektrisirt worden war, wurde auf dasselbe eine Messing-Kugel *B* von 1 Zoll Durchmesser gelegt. Die durch die Induction in der Kugel *B* entstandene Ladung wurde untersucht, indem man eine kleine Kugel von Ebenholz, mit einem Hefte von Schellack befestigt, in Berührung mit der Kugel *B* brachte, welche dabei in Verbindung mit der Erde gesetzt wurde. Die grosse Kugel wurde aufs Neue isolirt

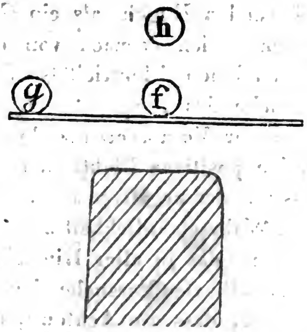


und die der kleinen Kugel mitgetheilte Elektricität wurde auf die gewöhnliche Weise mit der Drehwaage von Coulomb untersucht und gemessen. Die nummerischen Resultate waren:

bei	*a*	über	1000°
	b	—	149
	c	—	270
	d	—	512
	b	—	130.

Digitized by Google

Die kleine Kugel war jedenfalls mit positiver Elektricität geladen. Wenn die Kugel bei *e* gehalten wurde und die zurückgestossene negative Elektricität nachher abgeleitet worden war, befand sich die Kugel mit positiver Elektricität geladen und stärker, als wenn sie in *b* in Berührung mit der grossen Kugel war. Faraday hält die Resultate bei *a*, *c* und *d* von der Beschaffenheit wie sie unter der Voraussetzung, dass die Induction in gerader Linie vor sich gehe, vorauszusehen waren, aber bei *b* und *e* nimmt er ein ganz anderes Verhältniss an: "hier," sagt er, "ist die „Ladung offenbar durch Induction entstanden, „aber eine Induction in *krummer Linie*, denn „die Kugel kann nicht, während sie von *b* bis „über 6 Zoll weit von *B* geführt wird, wegen „der Form von *B*, durch eine gerade Linie „mit irgend einem Theile des elektrisirten Schel„lackcylinders vereinigt werden. Jede Vermu„thung, sagt er ferner, dass die Induction auf „irgend eine Weise quer durch die Metallmasse „wirke, muss bei der einfachsten Betrachtung „verschwinden; besser ist es aber, einen thatsäch„lichen Beweis anzuführen. Wenn man statt der „Kugel *B* sich einer kleinen runden Metallscheibe „bedient, so wird die Kugel des Elektrometers „sowohl *auf* als *über* ihrer oberen Fläche ge„laden; wenn aber die Scheibe bis zu 1½—2 „Zoll Durchmesser vergrössert wird, (*C*), so er„hält die Kugel keine Ladung bei *f*, obgleich „näher an ihrem Rande bei *g* oder darüber bei *h*



„Ladung entsteht. Hieraus ist es klar, dass „die Induction nicht *durch* das Metall, sondern „um dasselbe in krummer Linie durch die Luft „gegangen ist."

Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer Halbkugel vorgenommen, und gab dasselbe Resultat, nämlich: dass die Induction um ihren Rand geht (Here the induction fairly turned a corner). Diese Versuche sind hier umständlich angeführt worden, theils weil sie die Grundlage selbst des von Faraday aufgestellten theoretischen Satzes ausmachen, theils damit es der Beurtheilung eines jeden überlassen bleibe, in wie weit man sie als beweisend betrachten könne. Über die Art, wie man seine Versuche nach den bis jetzt allgemein angenommenen Ansichten erklären kann, hat Faraday selbst nichts weiter angeführt, was man doch bei solchen Versuchen erwarten durfte. Er hat sich beständig auf die Betrachtung der unmittelbaren Wirkung des elektrisirten Cylinders auf eine Elektrometer-Kugel beschränkt, ohne jemals auf die in der Metallkugel durch Induction entwickelte Ladung Rücksicht zu nehmen. Wenn man die bei-

den sich berührenden Kugeln als ein Ganzes betrachtet, und man sich darnach von der durch Induction entstandenen Elektricitäts-Vertheilung auf der Oberfläche des Körpers Rechenschaft zu geben sucht, unter Voraussetzung des Gleichgewichts der freien positiven Elektricität sowohl in sich selbst, als mit der negativen des Cylinders, so wird man, aller Wahrscheinlichkeit nach, zu einem Resultat kommen, das in aller Hinsicht mit den Resultaten der angeführten Versuche übereinstimmt.

Faraday sagt, dass die Achtung, die er vor Männern wie Epinus, Cavendish, Poisson u. a. habe, welche die Induction als eine geradlinige Wirkung betrachten, ihn lange zurückgehalten habe, sich bestimmt für diese Ansicht, die er nun aufstellt, auszudrücken. Aber indem er die Grundprincipien, von welchen diese Männer ausgegangen sind, verworfen hat, erachtete er es nicht für nöthig, zu zeigen, dass er irgend Rücksicht auf die Resultate ihrer Forschungen genommen habe.

Um zu vergleichen, was er verschiedene Inductionscapacität ungleicher Materien nennt, bediente sich Faraday zweier vollkommen gleicher Instrumente, die er Inductivapparate nennt, und die aus zwei concentrischen Sphären bestehen, von denen die äussere ungefähr dieselbe Construction hat, wie die sogenannten Magdeburgischen Halbkugeln. Vermittelst eines angebrachten Hahnes kann die zwischen beiden Sphären befindliche Luft ausgepumpt und durch andere Gasarten ersetzt werden; und da die beiden äussern Halbkugeln sich von einander trennen lassen, kann man in den Zwischenraum zwischen beiden Kugeln nichtleitende Körper wie Schellack, Schwefel u. a. einbringen. Der

Digitized by Google

Apparat kann also als eine Art Leidner Flasche betrachtet werden, in welcher die beiden Metall-Belegungen unveränderlich sind, worin aber der isolirende Körper nach Gütdünken geändert werden kann. Wenn der eine Apparat, mit Luft gefüllt, eine Ladung erhielt, welche, nachdem ihre Intensität gemessen, dem andern Apparate mitgetheilt wurde, welcher irgend einen andern Körper, z. B. Gummilack enthielt, so war die Ladung beider Apparate ungefähr gleich, aber jede um die Hälfte geringer als die primitive. Wenn man hingegen damit anfieng den Schellackapparat zu laden, und im Übrigen wie zuvor verfuhr, so zeigte sich jede Ladung der Apparate um die Hälfte grösser als die primitive. Die physische Ungleichheit, die hierdurch zwischen der Luft und dem Schellack angezeigt ist, nennt Faraday ihre relative inductive Capacität. Von der oben erwähnten Ansicht ausgehend, dass alle Induction von Partikel zu Partikel sich mittheile, meint Faraday, diese Ungleichheit zeige ein ungleiches Vermögen an, mit welchem die verschiedenen Materien die inductive Wirkung mittheilen, und sieht hierin eine neue Bestätigung seiner Erklärungsweise der Inductions-Erscheinungen. Jeder der noch nicht in der Hauptsache Faraday's Ansicht angenommen hat, muss aber hierin eine Bestätigung der schon früher bekannten Thatsache finden, dass nämlich eine Scheibe von Schellack als Nichtleiter zwischen zwei Condensator-Scheiben angewendet, das Vermögen besitzt, selbst eine Ladung zu empfangen, welche sie beibehält, nachdem die Scheiben hinweggenommen worden sind.

Digitized by Google

Die 12te und 13te Fortsetzung *) enthalten eine weitere Entwickelung der in der 11ten aufgestellten Ansichten, und die 14te **) enthält allgemeine Betrachtungen über die Natur der elektrischen Kräfte und über das Verhältniss, in welchem sie zu den magnetischen stehen.

Faraday ist nicht der Meinung, dass seine Theorie von der Induction etwas in Betreff der Natur der elektrischen Kräfte voraussetze oder bestimme, sondern sie betreffe nur ihre Vertheilung. Die Frage über das Daseyn von *einem* oder *zwei* elektrischen Fluida, oder ob überhaupt ein Fluidum existirt, lässt er ganz unberührt. Er betrachtet alle Partikeln, sowohl der Leiter als der Nichtleiter an und für sich als Leiter, welche sowohl körperlich als polarisch Ladung empfangen können. Das grössere oder geringere Vermögen der Partikeln, die in ihnen selbst entwickelten Kräfte einander mitzutheilen, bestimme, ob das Aggregat derselben ein Leiter oder ein Nichtleiter ist. In der Absicht, auch die Frage zu beantworten, ob die laterale Wirkung oder Induction eines Stromes, welchen er für identisch mit dem Magnetismus hält, so wie die Induction eines statischen Stromes, von Partikel zu Partikel geschehe, oder ob ihr Einfluss in der Entfernung unmittelbar sey, hat er mehrere Versuche angestellt, die hauptsächlich darin bestanden, dass er untersucht, welche Wirkung ungleichartige Körper auf die Bildung eines elektri-

*) Phil. Mag. XII. pag. 426. 430.

**) Ibid. XIII. pag. 462 und Phil. Transact. 1838. Part. II. pag. 265.

schen Stromes ausüben, der in einem Leiter der Elektricität durch Induction eines Magneten entsteht, wenn die Körper sich zwischen dem Leiter und dem Magneten befinden.

Das Resultat dieser Untersuchung ist: "dass „der dazwischen liegende Körper gar keinen Einfluss auf die Erscheinung ausübt, oder mit andern Worten, dass obgleich die inductive Kraft „der statischen Elektricität sich vermittelst der „dazwischen liegenden Partikeln fortpflanzt, so „pflanzt sich die transverselle inductive Kraft des „Stromes, die ebenfalls auf Entfernung wirken „kann, nicht auf dieselbe Weise, sondern unmittelbar, fort."

Freie Elektricität ohne Propagations-Vermögen.

Pfaff*) hat durch angeführte Versuche über die Vertheilung der Elektricität in einem isolirten Leiter unter dem Einfluss eines in Entfernung stehenden elektrisirten Körpers zu beweisen gesucht:

1. Dass die in den Lehrbüchern allgemein dargestellte Lehre von der Vertheilung der Elektricität unrichtig sei.

2. Dass ein Elektrometer, das vermittelst eines isolirten Metalldrahtes mit einem Conductor in Verbindung gestellt wird, auf welchen die Elektricität vertheilend wirkt, beständig mit derselben Elektricität divergirt, wie die vertheilende, an welcher Stelle des Conductors diese Verbindung geschieht.

3. Dass die durch Vertheilung entwickelte gleichnamige Elektricität zwar nicht als eigentlich freie auf der ganzen Oberfläche des Conductors

*) Poggendorff's Annalen XLIV. pag. 332.

Digitized by Google

angesehen werden könne, sich aber doch als freie an jeder beliebigen Stelle des Conductors ableiten lasse, und endlich:

4. Dass die ungleichnamige Elektricität, die durch Vertheilung an dem der Quelle der Elektricität zugekehrten Ende zwar gesammelt worden ist, eine anziehende und abstossende Wirkung auf einen fremden Gegenstand äussere, dass ihr aber alles Mittheilungs-Vermögen mangelt, dass sie also zugleich frei und gebunden ist. Diese Resultate, die Pfaff nach der gewöhnlichen Theorie von der Vertheilung der Elektricität unerklärlich findet, hat er hauptsächlich von der gewiss nicht unbekannten Thatsache hergeleitet, dass wenn man mit einem isolirten oder nicht isolirten Leiter einen durch Vertheilung elektrisirten Conductor berührt, an dem dem Conductor zugekehrten Ende die Intensität der daselbst entwickelten Elektricität nicht vermindert, sondern im Gegentheil meistens vermehrt wird.

Hierdurch veranlasst, hat Riess *), in vollkommener Übereinstimmung mit der angenommenen Theorie, von allen von Pfaff für unerklärlich gehaltenen Umständen bei den Versuchen vollständig Rechenschaft gegeben, indem er gezeigt hat, dass die Resultate, zu welchen Pfaff gekommen war, sich dadurch erklären, dass derselbe ausser Acht gelassen hatte, die vertheilende Einwirkung des Leiters, der die vertheilte Elektricität fortführen sollte, in Erwägung zu ziehen.

Neuer Condensator. Péclet **) hat einen neuen, sogenannten dop-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 624.

**) Ann. de Chimie et de Physique LVIII, 442.

Digitized by Google

pelt elektrischen Condensator angegeben, mit welchem die geringsten Spuren von elektrischer Spannung vervielfacht werden können, so dass sie merkbar und mit dem Elektrometer messbar werden.

Das Instrument besteht aus 3 eben geschliffenen Glasscheiben, die ganz und gar mit Goldblatt überzogen sind. Die erste, die wir *A* nennen wollen, ist an einem gewöhnlichen Goldblatt-Elektrometer befestigt. Ihre obere Fläche ist mit Firniss überzogen. Die zweite Scheibe *B* liegt auf der ersten, und ist auf beiden Seiten gefirnisst. Ein kleiner vergoldeter Messingstiel ist an einem Punkt ihrer Peripherie angebracht, und in der Mitte ist sie mit einer Handhabe von Glas versehen, sowie ein gewöhnlicher Condensatordeckel. Über dieser liegt endlich die dritte Scheibe *C*, die durchbohrt ist für die Handhabe an *B*. Als Handhabe zu dieser Scheibe dient eine Glasröhre, die so weit ist, dass sie die Handhabe von *B* umfassen kann, die aber kürzer ist als diese.

Will man nun die elektromotorische Kraft eines Metalls in Berührung mit Gold erforschen, so berührt man die Scheibe *C* mit demselben, während *B* mit der Erde in Verbindung steht. Dieses Verfahren wird mehrere Male wiederholt, und jedes Mal wird die Ladung von *A* und *B* deutlich um etwas vermehrt. Wenn endlich vermittelst der Handhabe *B*, sowohl *B* als *C* fortgehoben werden, so trennen sich die Goldblätter des Elektrometers, und dies um so mehr, je grösser die Anzahl der Berührungen war.

Um einen Begriff von dem consendirenden Ver-

Digitized by Google

mögen des Instruments zu geben, werden folgende Resultate angeben:

Wenn die obere Scheibe mit einem Eisendraht 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Mal berührt wurde, wichen die Goldblätter um 9⅔°, 20°, 25°, 31°, 41° und 88° von einander ab.

Wurde der Versuch mit Platindraht angestellt, der durch das Glühen von allen, auf seiner Oberfläche befindlichen fremden Materien befreit war, und mit der Hand gehalten, nachdem diese mit destillirtem Wasser gewaschen war, so zeigte eine Berührung nur eine schwache Abweichung, die nach 3 Berührungen bis zu 15° und nach 20 bis zu 52° gesteigert wurde.

Die auf diese Weise gefundenen, und bis jetzt vermissten experimentellen Bestätigungen des Daseins der elektromotorischen Kraft zwischen dem Platin und dem Golde, sind von Peclet auch mit einem gewöhnlichen Condensator, dessen Empfindlichkeit aufs höchste getrieben war, gefunden worden.

Als Resultat der Versuche von Péclet mit dem doppelten sowohl als mit dem einfachen Condensator wird angegeben, dass alle Metalle relativ zum Golde positiv sind, und dass ihre Reihenfolge untereinander folgende ist; Zink, Blei, Zinn, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer, Silber und Platin. Wismuth, Antimon und Eisen verhielten sich einander so ähnlich, dass nur durch eine grosse Anzahl von Versuchen ihre Ordnung in der Reihe erhalten werden konnte.

Verminderung des Leitungsvermögens der Metalle durch die Temperatur.

Im Jahresbericht für 1836 ist das Resultat von Versuchen angeführt, welche Lenz über den Einfluss der Temperatur auf das elektrische Lei-

Digitized by Google

tungs-Vermögen des Silbers, Kupfers, Messings, Eisens und Platins anstellte. Lenz *) hat nun seine Versuche noch weiter auch auf Gold, Zinn und Blei erstreckt. Das allgemeine Resultat der erstgenannten Versuche, welches eine bedeutende Verminderung des Leitungsvermögens mit der Erhöhung der Temperatur zeigte, ist auch durch die Versuche mit diesen letzteren bestätigt worden. Um im Zusammenhange eine Übersicht seiner Versuche aufzustellen, theilt Lenz folgende Tabelle mit:

	Leitungsvermögen bei		
	0°	100°	200°
Silber	136,25	94,45	68,72
Kupfer . . .	100,00	73,00	54,82
Gold	79,79	65,20	54,49
Zinn	30,84	20,44	14,78
Messing . . .	29,33	24,78	21,45
Eisen	17,74	10,87	7,00
Blei	14,62	9,61	6,76
Platin	14,16	10,93	9,02

Aus dieser Tabelle ergiebt sich sowohl der bedeutende Einfluss, den die Temperatur auf die Leitung der Elektricität im Allgemeinen ausübt, als auch die bedeutende Ungleichheit, die in dieser Hinsicht zwischen den Metallen stattfindet. Man sieht nämlich, dass die Ordnung zwischen den verschiedenen Metallen in Hinsicht ihres Leitungsvermögens nicht dieselbe ist bei 100° oder bei 200° wie bei 0° und dass dieses also von der Temperatur abhängig ist.

Lenz**) hat auch vergleichungsweise das Lei-

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 105.

**) Ibid. XLIV. pag. 345.

tungsvermögen des Quecksilbers, Antimons und Wismuths zu dem des Kupfers bestimmt, aber dies blos für eine gewisse Temperatur, nämlich 15° R.

Er nahm das Leitungsvermögen des Kupfers bei dieser Temperatur gleich 100 an, und fand demnach:

Das Leitungsvermögen des Quecksilbers = 4,66
— — — — Antimons = 8,87
— — — — Wismuths = 2,58.

Ferner untersuchte Lenz den Leitungswiderstand einer concentrirten Kupfervitriol-Lösung mit Bezug auf das von Fechner angegebene Verhalten, dass nämlich an der Übergangsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem metallischen Kupfer die Elektricität einen Widerstand trifft, der in keinem Zusammenhange mit dem Leitungswiderstand der Flüssigkeit oder des Metalls steht. Die Art, wie er bei diesen Versuchen zu Werke geht, ist im wesentlichen dieselbe, wie die, welche er anwendete, um das Leitungsvermögen der Metalle zu bestimmen. In den Seitenwänden eines parallelepipedischen Gefässes von Holz wurden Einschnitte in gleichen Entfernungen gemacht, in welche vierseitige Kupferscheiben eingesetzt werden konnten; diese letzten waren untereinander parallel, und schlossen zwischen sich einen vierseitigen Raum ein, dem man eine beliebige Breite geben konnte. Das Gefäss wurde sodann mit einer gesättigten Kupfervitriol-Lösung gefüllt, die Kupferscheiben mit einem Multiplicator in Verbindung gesetzt, und zugleich auch mit demselben magnetoelektrischen Apparate, welchen Lenz bei seinen Versuchen über das Leitungs-

Digitized by Google

Vermögen anwendete. Nachdem der Leitungswiderstand in dem Inductions-Apparate und dem Multiplicator durch vorläufige Versuche bestimmt war, im Vergleich zu dem Leitungs-Widerstand in einem Kupferdraht von 1 Fuss Länge und 0,000856 englische □ Zoll Durchschnitt, wurden auf dieselbe Weise die vergrösserten Widerstände bestimmt, wenn der Inductions-Strom in dem erwähnten Apparate durch ungleich dicke Lagen von Kupfervitriol-Lösung geleitet wurde. Das Resultat dieser Versuche zeigte, dass der Leitungswiderstand der Schichten der Flüssigkeit nicht in demselben Verhältniss wie ihre Dicke zunimmt, dass dieser Widerstand aber ausgedrückt werden kann durch die Summe zweier Zahlen, von denen die eine der Dicke proportional, und die andere eine Constante ist. Die erste Zahl drückt also den eigentlichen Leitungswiderstand der Flüssigkeit aus, und die andere den Leitungswiderstand an der Übergangsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Kupfer.

In Zahlen ausgedrückt sind die Resultate folgende: Wenn man mit Fechner den Leitungswiderstand des Kupfers als umgekehrt proportional der Durchschnittsfläche annimmt, und als Einheit den Leitungswiderstand eines Kupferdrahts von 1 Fuss Länge, aber von beliebiger Dicke, z. B. 1 □ Linie annimmt, so hat man mit einer Schicht Kupfervitriol-Lösung von 1 Fuss Länge und 1 □ Linie Durchschnitt:

für das Leitungsvermögen der Flüssigk. = 6857500
— den Übergangs-Widerstand zwischen
der Flüssigkeit und dem Kupfer = 393000

Da man aber gewöhnlich in den elektrischen

Säulen den flüssigen Leitern eine weit grössere Durchschnittsfläche giebt als den metallischen Leitern, so hat Lenz einen andern für die Praxis passenderen Ausdruck für den relativen Leitungswiderstand des Metalls und der Flüssigkeit mitgetheilt. Dieser drückt den Leitungswiderstand der Flüssigkeit aus, berechnet für 1 □ Zoll Fläche und 2 Linien Dicke (welche die gewöhnlich vorkommende Dicke der flüssigen Schichten ist zwischen dem Kupfer und Zink in gewöhnlichen Trogapparaten). Bei dieser Voraussetzung wird:

Leitungswiderstand der Flüssigkeit = 101,2

— — der Übergangsfläche = 348,0

wobei als Einheit der Leitungswiderstand eines Kupferdrahts von 1 Fuss Länge und 0,0008856 engl. □ Zoll Durchschnittsfläche angenommen ist.

Luftleerer Raum ist ein Nichtleiter.

Masson*) hat versucht, den luftleeren Raum eines Barometers als Leiter für einen elektrischen Strom anzuwenden, in der Vermuthung dass er dadurch einen fortdauernden Lichtstrom hervorbringen könne. Er schmolz in dem obern Ende eines Barometers einen Platindraht ein, den er in Verbindung mit dem einen Pole einer Säule vereinigte, während er das Quecksilber mit dem andern verband. Er mochte die Quecksilber-Fläche so viel wie er wollte dem Platindrahte nähern, es gelang ihm niemals irgend ein Licht oder einen Funken zwischen denselben zu entdecken. Hieraus schliesst er, dass der luftleere Raum den elektrischen Strom nicht leitet, und dass die statische Elektricität, die sich an den Polen einer Säule zeigt, durch das Anziehen leichter Körper auch

*) L'institut. № 249.

bei einer Säule von vielen Paaren äusserst schwach sein müsse, und endlich, dass dieses nicht von derselben Ursache wie die dynamische Wirkung der Säule herzurühren scheine. Die Richtigkeit dieses Schlusses ist um so schwerer einzusehen, da kein näherer Grund dafür angeführt worden ist.

Nachdem Masson auf diese Weise gefunden zu haben glaubte, dass hinsichtlich der Fortpflanzung durch den luftleeren Raum eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der Elektricität, die in einer Säule und der, welche auf statischem Wege entwickelt wird, stattfände, hat er zu bestimmen gesucht, in wie fern diese letztere, wenn sie sich im luftleeren Raume ausbreitet, sich wie ein elektrischer Strom verhält; allein bis jetzt ist er noch zu keiner befriedigenden Beantwortung dieser Frage gekommen.

In Beziehung hierauf erinnert Arago *), dass Savart schon vor längerer Zeit eine Magnetisirung durch augenblickliche Entladung der statischen Elektricität durch den luftleeren Raum hervorgebracht habe. Als Beispiel dafür führt er an, dass ein elektrischer Schlag, welcher durch eine luftleere Glasröhre und eine mit ihr in Verbindung stehende dünne Messingstange geleitet wird, die Nadeln, die in derselben Entfernung von der Röhre und der Messingstange angebracht waren, in demselben Grade magnetisirt hatte.

Leitungsvermögen der Flamme.

Andrews **) hat das Vermögen gewisser Flammen, die Elektricität zu leiten, mit besonderer

---

*) L'institut. № 252.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 310.

Rücksicht auf die oft geäusserte Vermuthung untersucht, dass diese Eigenschaft nicht von der Flamme, sondern von der durch die hohe Temperatur verdünnten Luft herrühre. Diese Meinung ist von Andrews Versuche vollkommen widerlegt worden; dieselben haben bei der Flamme des Spiritus, des Leuchtgases, des Äthers, des Wasserstoffs, der gewöhnlichen Holzkohlen u. m. a. Stoffe ein sehr merkbares Leitungsvermögen dargethan, welches den zunächst darüber liegenden oder umgebenden Luftschichten beinahe ganz abgeht, obgleich die Temperatur dieser Schichten hinreichend war, den Entladungsdraht zum Glühen zu bringen. Die Versuche geschahen mit elektrischen Strömen von ungleicher Stärke und Ursprung, theils hergeleitet von einfachen, theils von aus mehreren Paaren bestehenden hydroelektrischen Säulen, theils auch von einer magnetoelektrischen Maschine. Als Prüfungsmittel für die Fortpflanzung des Stromes diente zum Theil ein Galvanometer, meistens aber das von Faraday angewandte Reactionsmittel, durch den Strom eine Lösung von Jodkalium zu zerlegen, mit welcher ein mit Stärke-Kleister überzogener Papierstreifen getränkt war.

In diesen Versuchen zeigte sich bei allen untersuchten Flammen eine sehr merkwürdige Eigenheit, die gewiss in nahem Zusammenhange mit dem von Erman vor mehreren Jahren entdeckten unipolaren Leitungsvermögen steht, die aber doch, der Form wegen in der sie sich hier zeigt, Aufmerksamkeit verdient. Andrews fand nämlich, dass wenn die Messingröhre einer Argand'schen Gaslampe mit dem negativen Pole einer aus

Digitized by Google

mehreren Paaren bestehenden Säule verbunden, und dabei eine mit dem positiven Pole in Verbindung stehende Spirale von Platindrath in den heissen Luftstrom über der Flamme gehalten wird, ohne dieselbe zu berühren, sich ein sehr deutlicher Strom fortpflanzte; — wenn man aber, bei übrigens ganz gleicher Vorrichtung, nur die Richtung des Stromes umkehrt, so dass der positive Pol mit der Messingröhre in Verbindung steht, der negative aber mit der erhitzten Luft, so hören alle Spuren eines elektrischen Stromes auf. Wenn die Platinspirale in die Flamme selbst gesenkt wurde, so entstand wohl ein elektrischer Strom, sowohl wenn der positive Strom einer aus mehreren Paaren bestehenden Säule von oben oder von unten eingeleitet wurde, als auch in umgekehrter Richtung, obgleich im ersteren Falle ungleich stärker als im letzteren. Wenn aber nur ein Paar als Elektromotor angewandt wurde, war der Strom im letzteren Falle ganz abgebrochen. Diese Eigenschaft der Flamme, den Strom in der einen Richtung zu leiten und in der entgegengesetzten zu isoliren, bestätigt Andrews fernerhin auf eine sehr schlagende Weise. Es ist bekannt, dass in einem gewöhnlichen Saxton'schen magnetoelektrischen Apparate die Richtung des elektrischen Stromes für jede Umdrehung des Ankers zweimal gewechselt wird. Wenn die beiden Leitungsdrähte mit einem Papierstreifen, der mit einer Stärke-Lösung und Jodkalium überzogen ist, in Berührung gebracht werden, so muss die Reaction des reducirten Jods sich an den beiden Berührungs-Punkten offenbaren. Wenn jetzt der eine Draht mit der Messingsröhre, der andere

mit dem Papierstreifen vereinigt wird, und ein dritter Draht den letztgenannten mit der Flamme verbindet, so zeigt sich, während dem die Maschine im Gange ist, die Jodreaction an dem Punkte wo der Leitungsdraht der Maschine das Papier berührt, aber durchaus nicht an den andern Berührungspunkten. Hieraus ergiebt sich also dass die Flamme auf den magnetoelektrischen Strom dieselbe Art von Einfluss wie ein Gyrotrop ausübt, obgleich sie natürlicher Weise nicht wie dieser den in einer gewissen Richtung gehenden Strom umkehrt, sondern ihn blos ausschliesst.

Die Erklärung dieser sonderbaren Eigenschaft der Flamme glaubt Andrews von dem früher genannten, von Erman entdeckten unipolaren Leitungsvermögen derselben herleiten zu müssen, jedoch mit der Abänderung, dass man die Flamme nicht als vollkommenen Nichtleiter des negativen Stromes ansehen müsse, sondern blos als weit unvollkommeneren Leiter für diesen als für den positiven. Hieraus müsste dann folgen, dass die negative Elektricität, um bis zu einem merkbaren Grade von der Flamme fortgepflanzt werden zu können, eine weit grössere Berührungsfläche zwischen jener und dem Pole der Säule als die positive Elektricität erfordere. Als Bestätigung dieser Ansicht führt Andrews an, dass ein sehr merkbarer Strom entstand, wenn dem negativen Leiter eine grössere Berührungsfläche mit der Flamme gegeben wurde, und der positive blos mit der Spitze ihren Rand berührte, wogegen beinahe keine Spur von Strom sich zeigte, wenn die Leiter eine umgekehrte Anordnung hatten.

Digitized by Google

Die Theorie der elektrischen Säule fährt fort, der Gegenstand verschiedenartiger Ansichten zu sein. Fechner, der in einer Reihe von Abhandlungen höchst interessante und lehrreiche Beiträge zur Beantwortung der Frage mitgetheilt hat, hatte in der im vorigen Jahresberichte erwähnten Abhandlung "Rechtfertigung der Contact-Theorie des Galvanismus", unter andern Beweisen für die Richtigkeit der Ansichten der genannten Theorie, auch einen aufgestellt, der, weil er entscheidend sein sollte, weil er direkt auf die Frage gieng, allgemein Fechner's *experimentum crucis* genannt worden ist, und der darin besteht, dass er zeigte, dass zwei Säulen, aus einer gleichen Menge von Zink-Platinpaaren bestehend, mit einander in entgegengesetzter Richtung verbunden, niemals einen elektrischen Strom gaben, wenn die Flüssigkeit der einen reines Wasser, und die der andern eine Säure oder irgend eine Salzlösung war. Die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Säulen erhielten sich also einander in statischem Gleichgewicht, und mussten folglich gleich stark sein, woraus wiederum hervorzugehen scheint, dass diese Kräfte unabhängig von den chemischen Wirkungen sind, welche natürlicherweise in beiden Säulen höchst ungleich sein mussten. Unterdessen hat nun Schönbein*), ein eifriger Vertheidiger der sogenannten chemischen Theorie, zu beweisen gesucht, dass Fechners *experimentum crucis* durchaus nichts für, und nichts gegen die eine oder die andere Ansicht beweise. Er hat seine Beobachtungen auf mehrere verschiedene Weisen angestellt,

Theorie der Säule.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 59.

Digitized by Google

und dabei zwar einige leicht erklärbare Anomalien gefunden, die im ersten Augenblick nach einer in der Beschaffenheit der Kette entstandenen Veränderung, bald in der Richtung der einen bald in der Richtung der andern Säule, die Gegenwart eines Stromes anzeigten; im Wesentlichen aber haben doch alle diese Versuche zu denselben Resultaten geführt wie der von Fechner, nämlich dass nach einigen Augenblicken ein völliges Gleichgewicht wieder eintrat, nachdem dasselbe durch zufällige Ursachen gestört worden war. Um diese Thatsache mit der chemischen Theorie vereinbar zu machen, nimmt Schönbein seine Zuflucht zu De la Rive's sogenannten Contrecourants oder den Strömen die in der Säule selbst in einer der eigentlichen entgegengesetzten Richtung entstehen. Diese sollten nach seiner Meinung, in einem um so höheren Grade stattfinden, je grösser der Leitungswiderstand zwischen den Polen beider Säulen ist, woraus folgt, dass die unzweifelhaft grössere Menge Elektricität, die in derjenigen Säule entsteht, wo der grösste chemische Process stattfindet, hinsichtlich des grösseren Leitungswiderstandes der anderen, in der Form von Contrecourant in der erstgenannten gezwungen werden sollte neutralisirt zu werden. Wenn man auch das Daseyn solcher Gegenströme und ihre Abhängigkeit von einem vermehrten Leitungswiderstande zwischen den Polen zugiebt, so ist es doch schwer auf diesem Wege eine passende Erklärung zu geben, warum die Wirkungen von zwei ganz ungleichen Kräften, durchaus gleich sein sollten. Schönbein's Art zu schliessen giebt eine neue Veranlassung zu der Bemerkung,

Digitized by Google

die man im allgemeinen vielleicht berechtigt ist gegen die Vertheidiger der chemischen Theorie zu machen, die nämlich, dass sie ausschliesslich ihre Beweise von dem Verhalten der Erscheinung herholen, nachdem der elektrische Strom seine Wirksamkeit begonnen hat. Aber kein elektrischer Strom kann ohne vorhergehende Spannung gedacht werden. Diese muss als erstes Stadium der Erscheinung betrachtet werden, der eigentliche Strom als ein späteres. Alle Untersuchungen in Betreff des Ursprungs der Erscheinung, die ausschliesslich auf die zweite Abtheilung derselben gerichtet sind, müssen unbedingt zu einem Zirkelgang führen, aus welchem man nicht eher herauskommen kann, als bis man sich nach einer andern Richtung wendet. Fechner's *experimentum crucis* hat gerade den grossen Vortheil, dass es aus der Frage den Leitungswiderstand gänzlich ausschliesst nicht nur desswegen, dass es für die beiden Fälle die verglichen werden, ganz dasselbe sein sollte, sondern auch darum hauptsächlich weil kein Leitungswiderstand in Betracht kommen kann, wo statisches Gleichgewicht stattfindet.

Bis dahin ist in Fechner's *experimentum crucis* nur die Flüssigkeit in den beiden mit einander verbundenen Säulen ungleich gewesen; aber Poggendorff*) hat nun in mehrerer anderer Hinsicht dasselbe geändert, und ist dennoch zu demselben Resultate gekommen. Er wendete z. B. zwei Trogapparate an, jeder von zwei Zink-Kupferpaaren. Die Zinkscheiben in beiden waren quadratisch

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 405.

aber die eine hatte einen Zoll Seite und die andere 3½, so dass die Flächen der beiden Zinkscheiben sich untereinander verhielten wie 1 : 12; ausserdem standen die grösseren Zinkscheiben zwischen zwei Kupferscheiben. Beide Apparate wurden nun in entgegengesetzter Richtung geschlossen, und ein Multiplicator in die Kette eingebracht; der kleinere Apparat wurde mit Brunnenwasser gefüllt, der grössere mit verdünnter Schwefelsäure. Ungeachtet der bedeutenden Ungleichheit in der Grösse der Metall-Flächen und in den chemischen Wirkungen, gab doch der Multiplicator zu erkennen, dass die beiden einander entgegenwirkenden Kräfte sich im Gleichgewicht erhielten, dass sie folglich gleich gross waren. Dieser Versuch zeigt überdies, dass die Wirksamkeit der Säule durch das Verdoppeln der Kupferflächen nur durch eine Verminderung des Leitungswiderstandes verändert wird.

Wenn diese beiden Säulen, jede für sich, mit dem magnetoelektrischen Apparate von Saxton verbunden wurden, in welchem vermittelst einer passenden Vorrichtung, der Strom eine konstante Richtung gab, entgegengesetzt der der Säule, so wurde immer dieselbe Umdrehungs-Schnelligkeit des Ankers erfordert, um die Nadel eines in die Kette eingesetzten Multiplicators bei 0 Punkt beizubehalten. Folglich wurden gleich starke magnetoelektrische Ströme erfordert, um den elektromotorischen Kräften in den beiden unter so sehr ungleichen Umständen wirkenden Säulen das Gleichgewicht zu halten.

Fechner*) hat einige Versuche mitgetheilt,

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 433.

Digitized by Google

betreffend theils vereinfachte Methoden um verschiedene von ihm schon früher angegebenen Grundversuche zur Kenntniss der Theorie der Säule darzustellen, theils einige neue Beweise zur Stütze der Contacttheorie. Unter den letzteren wollen wir hier folgenden Versuch anführen, der beweist, dass eine Verstärkung im chemischen Processe der Säule, unter gewissen Umständen eine Verminderung der Wirksamkeit der Säule, anstatt eine Vermehrung derselben, zur Folge haben kann.

Ein Zink-Kupferpaar wurde vermittelst eines Multiplicators geschlossen, der aus einem feinen Kupferdraht von mehr als 16000 Fuss Länge bestand; der Leitungswiderstand dieses Multiplicators war so gross, dass der der Flüssigkeit neben demselben gar nicht in Betracht genommen zu werden brauchte. Wenn jetzt das Zink-Kupferpaar zuerst in eine sehr verdünnte und später in eine so starke Salpetersäure getaucht wurde, dass die beiden Metalle sich unter heftiger Gasentbindung auflösten, so verhielt sich der elektrische Strom im ersten Falle zu dem im zweiten Falle wie 1 : 0,72. Mit der stärkeren Säure, folglich bei dem weit stärkern chemischen Processe, war also die Kraft des Apperates um mehr als $\frac{1}{4}$ Theil schwächer als mit der schwächeren Säure. Wie diese Thatsache nach den Grundsätzen der chemischen Theorie erklärt werden könne, ist schwer einzusehen; nach der Contacttheorie ist die Erklärung folgende: indem man die Flüssigkeit verstärkt, wird allerdings ihr Leitungswiderstand vermindert, aber diese Verminderung in dem Leitungswiderstande, welche, nachdem was wir oben gesehen haben, ohne Bedeutung sein muss, im

Vergleich mit dem Leitungswiderstand des langen Multiplicator-Drahtes, kann doch keine merkbare Verstärkung in der Wirkung der Kette nach sich ziehen; dagegen aber bringt die stärkere Säure eine Veränderung in den elektromotorischen Eigenschaften der Metalle hervor, wodurch die Wirkung vermindert wird. Dieser Ansicht gemäss muss natürlich die Erscheinung entgegengesetzt sein, wenn man einen Multiplicator von einem geringen Leitungswiderstande anwendet; und dieses hat auch der Versuch von Fechner bestätigt. Wenn, unter übrigens gleichen Umständen, der Multiplicator gegen einen andern aus einem dicken und wenig langen Kupferdraht verfertigten, vertauscht wurde, so zeigte sich die Kraft mit der stärkeren Säure nahe 8 Mal so gross als mit der schwächern. Wir haben also hier das merkwürdige Resultat, dass dieselbe Verstärkung der leitenden Flüssigkeit, die bei Anwendung eines kurzen Multiplicators die Kraft vervielfacht, bei Anwendung eines langen dieselbe vermindert.

Vortheile eines langen Multiplicators.

Die hier oben erwähnte characteristische Verschiedenheit zwischen den langen und kurzen Multiplicatoren, hat Fechner in einer späteren Abhandlung *) noch weiter entwickelt, hauptsächlich um die Vortheile und sogar die Unentbehrlichkeit der langen Multiplicatoren für einige Arten von Untersuchungen zu zeigen. In welchem Fall der eine oder der andere vorzugsweise angewendet werden muss, ist nach Ohm's Theorie leicht einzusehen, nach welcher der elektrische Strom durch die elektromotorische Kraft ausgedrückt wird, di-

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 234.

Digitized by Google

vidirt durch den Leitungswiderstand. Wenn wir die elektromotorische Kraft des Apparats mit A bezeichnen, mit l seinen Leitungswiderstand und mit L den des Multiplicators, so ist der Strom $\frac{A}{L+l}$. Wenn nun L so gross ist, dass l daneben nicht in Betracht genommen zu werden braucht, so ist zu ersehen, dass das von dem Multiplicator angezeigte Resultat von allen Umständen, die zur Veränderung des Leitungswiderstandes des Apparates wirken, unabhängig sein muss, und folglich ausschliesslich der elektromotorischen Kraft zuzuschreiben ist. Zu allen Untersuchungen, welche die elektromotorische Kraft als Gegenstand haben, muss desswegen ein langer Multiplicator angewendet werden, wogegen die kurzen mit geringem Leitungswiderstand zu den Untersuchungen über alle übrige Umstände, die auf den elektrischen Strom Einfluss haben, anzuwenden sind. Ein wichtiger Vortheil der langen Multiplicatoren ist, dass bei diesen die Ursachen, welche eine Verminderung der Intensität des elektrischen Stromes hervorbringen, den grössten Theil ihres Einflusses verlieren, so dass eine mit einem solchen Multiplicator geschlossene Kette eine auffallend constante Wirkung beibehält. So zum Beispiel hatte die Kraft eines Zink-Kupferpaares, in schwefelsäurehaltiges Wasser gesenkt und vermittelst des langen Multiplicators geschlossen, sich nach 10 Minuten nicht merkbar vermindert, und nach 2½ Stunden war sie im Verhältniss wie 1 : 0,83 gesunken. Wenn dasselbe Paar unter denselben Umständen mit einem Multiplicator mit 80 Umwindungen von dickem Kupferdraht, dessen Lei-

Digitized by Google

tungswiderstand sich zu dem des ersteren wie 1:1187 verhielt, geschlossen war, verminderte sich die Kraft schon nach 5 Minuten im Verhältniss wie 1 : 0,387. Diese Eigenheit der langen Multiplicatoren leitet Fechner von einem schon früher von ihm nachgewiesenen Umstande her, nämlich, dass die Verminderung der Wirkung in der Galvanischen Kette im Allgemeinen, einem grossen Theile nach durch ein beständiges Wachsen des Leitungswiderstandes entsteht, welcher wiederum, wie oben gesagt worden, bei den langen Multiplicatoren ohne merkbaren Einfluss ist. Ausserdem meint er, es sey höchst wahrscheinlich, dass der Leitungswiderstand um so rascher zunehme, je stärker der Strom ist; woraus wieder folgen muss, dass er weniger Veränderungen erleidet, wenn man einen langen Multiplicator anwendet, da der Strom dabei immer schwächer sein muss, obgleich er gleich starke und stärkere Ausschläge auf dem messenden Instrumente in Betracht der grösseren Anzahl der Umwindungen geben kann.

Ursache der Verminderung der Wirkung der Säule.

Wir haben schon oben angeführt, dass Fechner die oben genannte Vergrösserung im Leitungswiderstande nicht als einzige Ursache der Veränderlichkeit der Wirkung der galvanischen Kette ansicht. Dass unter gewissen Umständen eine bedeutende Veränderung in der elektromotorischen Kraft stattfindet, sieht er als unbestreitbar an, und für die Untersuchungen hierüber hält er die langen Multiplicatoren von grossem Leitungswiderstand für beinahe ganz unentbehrlich. Ein sehr merkwürdiger Umstand in Betreff dieser Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft ist durch Fechner's Versuche dargelegt worden; der näm-

Digitized by Google

lich dass dieselbe nicht wie der Leitungswiderstand, fortwährend zunimmt, sondern dass die Kraft sich lange constant erhalten kann, bis dass sie nach einiger Zeit plötzlich eine rasche und bedeutende Veränderung erleidet, worauf sie sich wiederum eine längere Zeit constant erhalten kann, während der Leitungswiderstand beständig zunimmt. Fechner glaubt, dass diese schnellen Veränderungen, wenigstens grossen Theils, von der Veränderung herrühren, welche das Metall durch die Flüssigkeit erleidet, auch ohne allen Einfluss des elektrischen Stromes, und die oft mit den sichtbaren, eben so schnellen Veränderungen der chemischen Einwirkung der Flüssigkeit übereinstimmen.

Der in Rede stehende Umstand, dessen vollkommene Erforschung gegenwärtig von um so höherer Wichtigkeit ist, weil die meisten scheinbaren Widersprüche gegen die Contacttheorie von demselben ihre Erklärung entnehmen, ist von mehreren andern Verfassern untersucht und abgehandelt worden, die, was den Grund seiner Erklärung betrifft, von Fechner bedeutend abweichen.

Matteucci *) hat verschiedene Thatsachen angeführt, die mit diesem Gegenstande in einigem Zusammenhange stehen. Von seinen Untersuchungen sind vorläufig nur die Resultate bekannt gemacht worden; sie sind:

1. Platinscheiben, die zur Leitung eines elektrischen Stroms durch Wasser gedient, und von welchen Wasserstoff und Sauerstoff sich entwickelt haben, behalten eine gewisse Zeitlang eine Schicht von diesen Gasen zurück.

*) L'institut. № 252.

2. Ein Platinstreifen, der einem Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff ausgesetzt ist, überzieht sich mit einer Schicht von diesen Gasen und behält dieselbe eine Zeitlang.

3. Wenn diese Scheiben, von welchen die eine mit Wasserstoff die andere mit Sauerstoff bedeckt sind, zusammen in destillirtes Wasser oder auch in eine andere Flüssigkeit getaucht werden, entsteht ein elektrischer Strom, in welchem die positive Elektricität durch die Flüssigkeit von dem Wasserstoff zu dem Sauerstoffe geht.

4. Wenn eine einzige Scheibe, in einem oder dem andern dieser beiden Gase vorbereitet, neben einer andern im gewöhnlichen Zustande in eine Flüssigkeit getaucht wird, so entsteht ein Strom, wo die positive Elektricität von dem Wasserstoff aus, oder zu dem Sauerstoff geht.

Schönbein*) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, die als Fortsetzung der vorhergehenden angesehen werden können; die hauptsächlichsten sind folgende:

1. Ein positiv polarisirter Platindraht (hiermit versteht Schönbein einen solchen der als positiver Poldraht einer Säule in verdünnter Schwefelsäure gedient hat) verliert seine Polarität nach einigen Augenblicken, wenn er einer Atmosphäre von Chlor oder Sauerstoff ausgesetzt wird; und ein negativ polarisirter Draht verliert sehr bald diese Eigenschaft in einer Atmosphäre von Wasserstoff. Kohlensäuregas übt in dieser Hinsicht keinen Einfluss aus.

2. Ein Platindraht verliert in einer Atmosphäre von Wasserstoff in einigen Augenblicken alle Ei-

*) L'institut. № 260.

genschaften eines positiv polarisirten Drahtes, Wasserstoff ist dagegen ohne Wirkung auf Gold- und Silberdrähte.

3. In Chlor bleiben Platin-, Gold- und Silberdrähte negativ polarisirt, aber nicht in Sauerstoff. Diese letzte Angabe weicht, was das Platin in Sauerstoff anbelangt, von den vorher angeführten Angaben von Matteucci ab.

4. Eine sehr verdünnte Schwefelsäure, die man Wasserstoff hat absorbiren lassen, verhält sich *positiv* gegen dieselbe Flüssigkeit, die keinen Wasserstoff aufgelöst enthält, in so fern beide Flüssigkeiten durch eine Haut getrennt und vermittelst Platindrähten mit einem Galvanometer verbunden sind; wenn man aber zu diesem letzteren Zweck Drähte von Gold oder Silber anwendet, so ist keine Spur eines elektrischen Stromes sichtbar.

Diese letztere Thatsache betrachtet Schönbein als einen der entscheidendsten Beweise, die als Stütze für die Ansichten der chemischen Theorie angeführt werden können; aber so lange der specifische Einfluss von Flüssigkeiten auf die elektromotorischen Eigenschaften der Metalle, mit welchen sie in Berührung kommen, nicht vollständig erforscht ist, dürfte dieser Schluss wohl zu voreilig sein, so wie alle übrigen theoretischen Schlüsse, die Schönbein aus den oben erwähnten Thatsachen, die gewiss eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, gezogen hat.

Munck af Rosenskiöld*) rechnet die Verminderung in der Wirkung einer Säule zu der allgemeinen Klasse der Ladungserscheinungen,

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 440.

Digitized by Google

die durch elektrische Ströme sowohl in Säulen als in elektrischen Leitern im Allgemeinen hervorgebracht werden. Er hat hierüber eine Reihe von Untersuchungen angestellt. Wenn der eine Pol einer nicht isolirten Säule vermittelst eines unvollkommenen Leiter mit der Erde in Verbindung gesetzt wird, so sinkt zwar im Allgemeinen die Spannung der Säule, sie geht aber nicht bis zu Null herunter; wenn man mit dem Elektrometer verschiedene Punkte des unvollkommenen Leiters untersucht, so findet man, dass er eine Ladung hat, die der der Säule entgegengesetzt ist, so dass die Punkte der Säule und des Leiters, die einander berühren, dieselbe elektrische Spannung besitzen, und dass das andere Ende des Leiters sowohl als das der Säule eine Spannung hat, die gleich Null ist. Munck af Rosenschöld giebt folgendes Gesetz für diese Ladung an: der Unterschied zwischen den Spannungen zweier Punkte des Leiters ist den Entfernungen dieser Punkte proportional, d. h. dass gleiche Längen des Leiters, auf irgend einem Punkte des Leiters genommen, immer gleiche Spannungs-Unterschiede an ihren Endpunkten haben. Wenn der Leiter von der Säule getrennt wird, so verschwindet dieser Ladungszustand anfangs nach und nach, und um so langsamer, je geringer das Vermögen der Materie des Leiters, die Elektricität zu leiten, ist. Die Veränderlichkeit in der Wirkung einer Säule, beruht nach Munck af Rosenschöld auf einer ähnlichen Ladung in entgegengesetzter Richtung, wie in der Säule selbst durch den durchziehenden Strom entsteht. Indem er direct durch Messung die relativen Spannungen zwischen der Flüssigkeit und

den Metallscheiben einer Säule, die den grössten Theil ihrer Wirkung verloren hat, bestimmte, zeigte er, dass eine solche Ladung wirklich stattfindet, und dass diese für gewisse Flüssigkeiten sich hauptsächlich zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit zeigt, für andere dagegen zwischen dem Zink und der Flüssigkeit.

Als Anhänger der chemischen Theorie hat Schönbein*) von dieser Art von Erscheinungen, insofern sie zerlegbare Flüssigkeiten betreffen, eine ganz andere Erklärung gegeben. Er meint nämlich, dass wenn auch ein Strom, der durch eine zerlegbare Flüssigkeit geht, zu schwach ist, um die Bestandtheile von einander zu trennen, er doch wenigstens deren Verwandtschaft zu einander vermindern müsse. “Wenn wir nun an- „nehmen,” sagt er, “dass durch den Strom, der „z. B. durch Chlorwasserstoffsäure geht, alle „Moleculen derselben eine solche Veränderung „erleiden, dass die Chlor- und Wasserstoff- „Atome von einander entfernt werden, oder „dass ihre gegenseitige Verwandtschaft vermin- „dert wird; wenn wir ferner annehmen, dass „diese Wirkung des Stromes nicht unmittelbar „mit demselben aufhört, und wir uns vorstellen, „dass der Strom allen Moleculen eine solche Rich- „tung gegeben hat, dass die Wasserstoff-Atome „gegen den negativen, und die Chlor-Atome gegen „den positiven Pol gekehrt sind, so ist es leicht „einzusehen, auf welche Weise der in Rede „stehende secundäre Strom entsteht. Sobald der „elektrische Strom aufgehört hat, durch die Flüs-

*) L'instit. № 252.

„sigkeit zu gehen, so fangen die Elemente derselben „wieder an auf einander zu wirken, d. h. wieder „in ihren frühern Verbindungs-Zustand zurück-„zukehren; der Wasserstoff verbindet sich mit „dem Chlor, und es findet ein chemischer Process „statt, ganz ähnlich dem, der stattfindet, wenn „diese Elemente (oder Zink und Sauerstoff) sich „mit einander verbinden. Nach den elektroche-„mischen Gesetzen soll folglich unter diesen Um-„ständen ein elektrischer Strom entstehen, der „in jedem Molekul von seiner Wasserstoff- zu seiner „Chlor-Seite geht, was in der That stattfindet."

Pelletier*) hat derselben Erscheinung noch eine andere Erklärung gegeben, die von den beiden angeführten ganz verschieden ist. Er ist dazu von den von Matteucci angegebenen Thatsachen in Betreff der Eigenschaft des Platins sich mit Wasserstoff- und Sauerstoffgas zu überziehen, und so veränderte elektrische Eigenschaften zu erhalten, geleitet worden. In Übereinstimmung hiermit nimmt er an, dass ausser der Gasentwickelung die an den als Pole einer Säule in Wasser getauchten Platindrähten stattfindet auch eine wirkliche Zerlegung des Wassers zwischen ihnen vor sich gehe und dass die getrennten Gase im Wasser im aufgelösten Zustande bleiben, so dass dieses sauerstoffgashaltig ist in der Umgebung des positiven Poles und wasserstoffgashaltig in der Umgebung des negativen Poles. Nachdem der ursprüngliche Strom aufgehört hat, kann das Wasser nicht mehr als eine homogene Flüssigkeit betrachtet werden, sondern als zwei verschiedene Flüssigkeiten, die ungleiche Abthei-

*) L'institut. № 253.

Digitized by Google

lungen desselben Gefässes einnehmen, und welche, ähnlich mit dem was z. B. mit einen Alkali und einer Säure stattfindet, einen elektrischen Strom geben, wenn sie vermittelst desselben Metalls mit einem Multiplicator in Verbindung gesetzt werden. Als Stütze für diese Ansicht führt er folgenden direkten Versuch an. Ein Gefäss wird durch eine dünne Haut in zwei gleiche Abtheilungen getheilt. Die eine wird mit Wasser gefüllt, das eine Zeitlang einer Wasserstoffgas-Entwickelung ausgesetzt war, die andere mit Wasser, das auf dieselbe Weise mit Sauerstoffgas behandelt worden ist.

Wenn nun die beiden Drähte eines Multiplicators in dieselbe Abtheilung des Gefässes getaucht wurden, zeigte sich kein Einfluss, wogegen ein sehr starker Strom entstand, wenn jeder Draht in eine besondere Abtheilung getaucht wurde.

"Nach diesen Versuchen scheint es mir „ausgemacht zu sein", sagt Pelletier, "dass „der secundäre, in entgegengesetzter Richtung gehende Strom von einer durch das Aufhören des „primitiven Stromes frei gemachten chemischen „Action zwischen dem wasserstoffgashaltigen und „dem sauerstoffgashaltigen Wasser entsteht, wobei „das erstere die Rolle eines Alkalis, das zweite „die Rolle einer Säure spielt."

Gegen diesen Schluss könnten wohl mit Recht verschiedene Bemerkungen gemacht werden. Für das erste scheint es einleuchtend, dass, wie Pelletier selbst bemerkt, auch wenn wirklich eine Zerlegung des Wassers stattfindet, und das Wasser auf der einen Seite wasserstoffgashaltig, auf der andern Seite sauerstoffgashaltig ist, der Gehalt an aufgelöstem Gase sich beständig

Digitized by Google

mit der Zunahme der Entfernung von den Polddrähten vermindern muss. Hieraus folgt, dass, obgleich man nun allerdings zwei Flüssigkeiten hat, wenn man zwei Punkte in Betracht nimmt, die einigermassen bedeutend von einander entfernt sind, so kann man dagegen nicht zwei flüssige Schichten die so nahe an einander liegen, dass zwischen beiden eine chemische Wirkung stattfinden könne, anders als homogene betrachten. Dieser Umstand muss in einem um so höheren Grade eintreffen, je grösser der Abstand zwischen den beiden Polen ist. Pelletier hat aber selbst gesagt, dass der secundäre Strom stärker sei, wenn dieser Abstand grösser ist. Für das zweite kann man sich keine andere Art von chemischer Wirkung zwischen wasserstoff- und sauerstoffgashaltigem Wasser denken, als dass die beiden Gasarten sich wieder miteinander verbinden. Dass eine solche Vereinigung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff eher vor sich gehen sollte, wenn diese Körper aufgelöst in Wasser, statt in Gasform sich befinden, ist ein ganz unbekannter und wenig wahrscheinlicher Umstand. Weit entfernt, als Beweis für die chemische Theorie zu dienen, scheint diese Thatsache, wenn man sie mit Pelletier als einzige oder wenigstens hauptsächliche Veranlassung des secundären Stromes annimmt, für die von Fechner bei mehreren Gelegenheiten geäusserte Ansicht über die Erregung des elektrischen Stromes durch ein Metall und zwei Flüssigkeiten zu sprechen, dass er nämlich von den durch die Flüssigkeiten entstandenen Veränderungen in den elektromotorischen Eigenschaften der Metalle herrühre.

Ferner sagt Pelletier dass, "wenn man ei-

„nen schwachen Strom anwendet, so bleiben „die Gasarten in der Flüssigkeit gelöst; da kein „Gas in diesem Fall entwickelt wird, so hat man „angenommen, dass keine Gasentwickelung statt- „findet. Durch die secundären Ströme kann man „sich überzeugen, dass die leitende Flüssigkeit „immer zerlegt wird, und dass ein Strom *unter* „*keiner andern Bedingung als unter dieser sich* „*fortpflanzen kann.*"

Dieser letzte Schluss dürfte jedoch noch nicht als bewiesen anzunehmen sein.

Die beschriebenen Versuche beantworten nach Pelletier's Meinung eine oft bestrittene Frage; nämlich in welchem Zustand die Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome in einer leitenden Flüssigkeit sich befinden. Er hält es für unzweifelhaft, dass diese beiden Körper sich in der Form von aufgelösten Gasen befinden, jeder auf seiner Seite nicht in einem polarischen Zustande, ohne den beständigen Austausch von Elementar-Atomen.

Erregung elektrischer Ströme durch chemische Tendenz.

Schönbein*) hat einige Versuche beschrieben, die, nach dem was er selbst äussert, gegen die chemische Theorie zu sprechen scheinen, wenigstens gegen die, wie sie von De la Rive aufgestellt worden ist.

Nach dieser Theorie kann kein elektrischer Strom entstehen, wo kein chemischer Process stattfindet. Silbersuperoxyd, Bleisuperoxyd, Platin und passives Eisen, erleiden wie bekannt ist keine chemische Veränderung durch Salpetersäure; und folglich dürften diese, voltaisch mit einander combinirt, in der genannten Säure keinen Strom

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 89 u. 229.

Digitized by Google

erzeugen. Nichtsdestoweniger hat Schönbein gezeigt, dass in diesem Falle stets ein, wenn auch schwacher, doch mit einem empfindlichen Galvanometer sehr bemerkbarer Strom entsteht, und dass jeder dieser vier genannten Körper in Beziehung auf den darauf folgenden immer negativ ist, so dass Silbersuperoxyd negativ, und passives Eisen im Vergleich zu allen übrigen positiv ist. Wie sprechend auch dieser Versuch für die Contacttheorie zu sein scheint, so steht er nach Schönbein's Ansicht doch keineswegs mit der chemischen Theorie im Widerspruch, wiewohl diese etwas anders dargestellt werden muss, um damit in Übereinstimmung zu kommen. Um diese Behauptung zu rechtfertigen, fängt Schönbein damit an, das was man unter *chemischer Wirksamkeit* versteht, näher zu bestimmen. Gewöhnlich sagt man, dass zwei Körper, die in wirkliche gegenseitige Berührung gesetzt werden, nicht chemisch auf einander wirken, wenn sie nicht irgend eine Veränderung erleiden, sei es nun eine Verbindung oder eine Zerlegung. Man sagt z. B. dass Bleisuperoxyd und Salpetersäure nicht chemisch auf einander wirken, weil diese bei inniger Berührung keinen neuen Körper erzeugen. Dies hält indess Schönbein für ganz unrichtig, da unbestreitbar eine chemische Wirkung sowohl hier, wie zwischen allen in gegenseitige Berührung kommenden Körpern stattfinden muss, obgleich derselbe nicht immer hinreichend ist, um die ihm entgegenwirkenden Kräfte zu überwältigen. In diesem letzteren Falle kann er sich nur als eine *Tendenz* zur Hervorbringung einer chemischen Veränderung zu erkennen geben. Schönbein meint, diese chemische Tendenz

Digitized by Google

sei hinreichend, um einen elektrischen Strom zu erzeugen, und bringt auf diese Weise seine oben angeführten Versuche in Übereinstimmung mit den Ansichten der chemischen Theorie, von welchen sie abzuweichen schienen. Da man sich nicht wohl einen elektrischen Strom vorstellen kann, der nicht als unmittelbare Ursache eine vorangehende elektrische Tendenz hat, so folgt aus Schönbein's eben geäusserter Ansicht, dass die Erscheinung in folgender Ordnung vor sich gehen müsse. Durch die gegenseitige Berührung der beiden ungleichartigen Körper, wird zwischen beiden eine chemische Tendenz erregt, oder um Schönbein's eigene Worte anzuführen, kommen mehr oder weniger intensive *chemische Ziehungskräfte* in Wirksamkeit. Diese chemische Tendenz erregt dann eine elektrische, d. h. setzt mehr oder weniger intensive *elektrische Ziehungskräfte* in Wirksamkeit, die wieder ihrerseits den elektrischen Strom bedingen. Der Unterschied zwischen dieser letzteren Ansicht Schönbein's und der Contacttheorie, ist also kein anderer, als dass, während die letztgenannte bei der Berührung zweier ungleichartiger Körper die Erregung einer *elektrochemischen* Tendenz annimmt, welche die ursprüngliche Ursache sowohl der chemischen als der elektrischen Erscheinungen ist, die folglich den nämlichen Ursprung haben, Schönbein sich dagegen vorstellt, dass die unmittelbare Folge des Contact's allein in einer chemischen Tendenz, die unmittelbar eine elektrische erregt, bestehe. Dieser Unterschied besteht folglich kaum in etwas Anderem, als in einer verschiedenen Benennung für dieselbe Sache. Die Hauptfrage zwischen

Digitized by Google

beiden Theorien, die nämlich, ob man eine wirkliche chemische Wirkung mit darauf folgender wirklicher Veränderung der materiellen Substanz als Bedingung für die Entstehung eines elektrischen Stromes voraussetzen soll, hat Schönbein zu Gunsten der Contacttheorie beantwortet.

Fechner's Theorie des Galvanismus.

Fechner *) hat einen Versuch zu einer allgemeinen theoretischen Erklärung der galvanischen Erscheinungen mitgetheilt, der sich durch die Klarheit und Consequenz auszeichnet, die man in den Arbeiten dieses Gelehrten zu finden gewohnt ist. Diese Erklärung ist zwar jetzt nicht mehr neu, denn sie findet sich schon in Fechner's 1829 herausgegebenen *Lehrbuch des Galvanismus* **). Aber der innige Zusammenhang, in welchem sie mit der jetzt so vielseitig behandelten Theorie der Säule steht, begründet vollkommen ihre erneuerte Publication. Sie ist in Kurzem folgende:

Wenn eine Zinkscheibe und eine Kupferscheibe in einer solchen Entfernung von einander zu stehen kommen, dass sie sichfür unsere Sinne zu berühren scheinen, so vereinigt sich durch den Zwischenraum zwischen beiden ein Theil der negativen Elektricität des Zinks mit einem entsprechenden Theil der positiven des Kupfers, wodurch das Zink positiv und das Kupfer negativ geladen wird. Der Contact bedingt also einen solchen constanten Tensions-Unterschied zwischen den beiden einander berührenden Körpern, wie er nach Volta's Theorie vorausgesetzt wird, obgleich nach dieser seine Entstehungsart anders gedacht wird. Um sich von dem Einflusse des chemi-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 37.

**) Biot's Lehrbuch der Experimental-Physik. Bd. III. pag. 321. 372.

Digitized by Google

schen Processes auf die galvanischen Erscheinungen Rechenschaft zu geben, nimmt Fechner an, dass zwischen den Atomen zweier Körper, die mit einander eine chemische Verbindung eingehen, ein ganz ähnlicher Process stattfinde, wie der oben genannte zwischen Kupfer und Zink. Wenn zum Beispiel ein Sauerstoff- und ein Wasserstoff-Atom in eine gewisse Entfernung von einander kommen, so vereinigt sich ein Theil der positiven Elektricität des erstern mit einem entsprechenden Theil negativer Elektricität des zweiten; in dem kleinen Zwischenraum zwischen beiden geht dies vor sich; durch diese Vereinigung entsteht die Feuererscheinung. Hierdurch werden die beiden Atome mit entgegengesetzten Elektricitäten geladen, deren Anziehungen sie aneinander halten, was nun die chemische Verwandtschaft ausmacht. Diese Ansicht unterscheidet sich darin von der früher angenommenen, dass sie nicht wie diese eine primitive Ladung bei den Atomen voraussetzt, die bei der Vereinigung neutralisirt wird, sondern im Gegentheil, dass sie die Vereinigung selbst als den Ursprung einer elektrischen Vertheilung betrachtet, die fortdauert, und die sich als chemische Verwandtschaft zu erkennen giebt. Eigentliche Beweise für diese Ansicht kann man wohl noch nicht aufstellen, obgleich Fechner glaubt, dass man verschiedene Umstände zu ihren Gunsten anführen kann; z. B. die erhöhte Verwandtschaft, welche Körper zeigen, wenn sie aus chemischen Verbindungen frei werden, welche nach Fechner auf der freien Elektricität beruht, die in ihnen während der Verbindung erregt war, und die sie im natürlichen Zustande nicht haben; ferner kann Pouillet's Angabe

angeführt werden (in so fern sie sich bestätigt), dass Wasserdämpfe, die durch Wärme aus einer wasserhaltigen Säure ausgetrieben werden, mit freier positiver Elektricität, aus einer alkalischen Lösung dagegen mit negativer Elektricität weggehen. Vor allem aber ist die Leichtigkeit, mit welcher alle chemischen Zerlegungs-Erscheinungen sich durch die elektrische Säule erklären lassen, unter Voraussetzung der Richtigkeit der oben genannten Ansicht, anzuführen.

Wenn sich zum Beispiel Wasser zwischen den Polen einer Säule befindet, so wird es zersetzt, sobald die Anziehungen zwischen ihnen und den ungleichnamig elektrisirten Elementar-Atomen, verbunden mit der Repulsion der ungleichnamigen, die Anziehungskraft zwischen der freien Elektricität der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome überwiegen. Die aus der Verbindung freigewordenen Bestandtheile führen dann die freie Elektricität, die durch ihre Verbindung erzeugt worden war, in entgegengesetzter Richtung mit sich, und tragen auf diese Weise zur Bildung des elektrischen Stromes bei.

Dieser Ansicht zu Folge wird also die Fortpflanzung des elektrischen Stromes hauptsächlich durch die chemische Zersetzung bedingt; diese rührt aber ursprünglich vom Contact her.

Funken der hydroelektrischen Ketten.

Der Funken der entsteht, wenn eine einfache hydroelektrische Kette geschlossen wird, oder wenn die Metallscheiben eines einfachen Paares vereinigt werden, ist von Faraday und mehreren andern nach ihm als das kräftigste Argument gegen die Contacttheorie angeführt worden. Dem Aussehen nach gleicht er dem gewöhnlichen elektrischen

Funken der statischen Elektricität; es war also ganz natürlich, ihn auch für damit identisch zu halten, dass heisst, entstanden durch die Neutralisation von schon vorher vorhandenen elektrischen Spannungen in einer gewissen Entfernung, nämlich in der Schlagweite dieser Spannungen. Nach dieser Ansicht müsste man also annehmen, dass die Tension vor dem metallischen Contacte existirt habe, dass man also ihren Ursprung nicht von demselben ableiten könne. Faraday hat jedoch später selbst gezeigt (9te Serie № 1074) *), dass der hydroelektrische Funke, wenigstens der von einem einfachen Paare, anders zu betrachten sei; er sagt nämlich, dass dieser Funken nicht eher entsteht, als bis wirkliche Berührung stattfindet. "Dieses ist leicht „zu sehen," sagt er, "wenn eine von den beiden „oder auch beide Metallflächen, die in Berührung „gebracht werden sollen, zugespitzt sind. In dem „Augenblick, wo sie zusammen kommen, geht „der Strom über, er erwärmt und glüht mehr „oder weniger, verbrennt die Berührungspunkte, „und die Erscheinung bietet sich so dar, wie „wenn beim Schliessen der Kette ein wirklicher „Funke überspringen würde, wogegen er in der „That nur in einem Glühen besteht, entstand er „durch den nach dem Schliessen erfolgten Strom, „ganz analog mit dem Glühen eines feinen Platindrahtes, durch welchen die Enden einer Voltaischen Batterie vereinigt sind."

Dessenungeachtet findet man oft noch, dass dieser Funken, der beim Schliessen entsteht, als ein

*) Poggendorff's Annal. XXXV. pag. 442.

Digitized by Google

wirklicher Funken angesehen wird, und eine Untersuchung, welche diesen Gegenstand vollkommen aufzuklären verspricht, muss deswegen von Interesse sein. Jacobi*) hat eine solche in der That vorgenommen. Die beiden Drähte einer Zink-Platinkette von 12 Paaren, jedes von 24 □ Zoll Oberfläche, die man zu einem einzigen Paare von 2 □ Fuss Oberfläche vereinigen konnte, wurden genau zugespitzt und auf einem Micrometer-Stangenzirkel angebracht, so dass man sie nach und nach und regelmässig vermittelst der Micrometerschraube aneinander nähern konnte. Ihre Entfernung und die sonstigen Erscheinungen wurden durch ein Microskop, das mit einer Micrometer-Einrichtung versehen war, gemessen und beobachtet. Bei dieser Vorrichtung konnte man die Spitzen bis zu $\frac{1}{20000}$ Theil eines Zolles einander nähern, ohne dass ein Funke übersprang, weder als die Kette als ein Paar, noch als sie als eine von 12 Paaren angewendet wurde. Wenn ein empfindliches Galvanometer in die Kette eingesetzt wurde, zeigte es nicht die geringste Spur von Elektricität an. Wenn jetzt die Spitzen unter dem Microskop bis zur Berührung gebracht wurden, so gab es sich deutlich zu erkennen, dass das, was vorging und für einen elektrischen Funken angesehen wird, nichts anderes ist, als eine Verbrennungs-Erscheinung. Bei einer gewissen Intensität des Stromes bemerkte man, dass nach der Feuer-Erscheinung die Spitzen bedeutend abgerundet waren, und dass die Drähte auf diese Weise von einander entfernt worden waren. Bei

*) Poggendorff's Annalen XLIV. pag. 633.

einer noch grösseren Intensität geschah es bisweilen, dass die beiden sich berührenden Flächen auf eine solche Weise zusammengesintert waren, dass es eine nicht unbedeutende Umdrehung der Micrometerschraube erforderte, den Contact aufzuheben, da kleine losgerissene metallische Theile der Drähte gleichsam drahtförmig aus einander gezogen sind.

Nach diesen Versuchen dürfte man wohl berechtigt sein zu schliessen, dass die von Faraday zuletzt und hier oben angeführte Erklärung des Schliessungsfunkens die einzige richtige sei, und dass alle Argumente, die man davon gegen die Contacttheorie herleitet, ganz und gar unhaltbar sind.

Dynamische und statische Menge von Elektricität von einem Milligramm Zink.

Peltier *) hat eine Abhandlung mitgetheilt über die dynamische und statische Wirkung, die durch die Oxydation eines Milligramms Zinks erzeugt wird, und über das Verhältniss, das zwischen diesen beiden Abtheilungen der elektrischen Erscheinungen stattfindet. Er fängt damit an, die Aufmerksamkeit auf die Nothwendigkeit zu richten, dass man genau zwischen den beiden vollkommen ungleichen Klassen von Erscheinungen unterscheide, die welche von der statischen und die welche von der dynamischen Elektricität herrühren. Um so deutlich als möglich die vollkommene Ungleichheit dieser beiden Arten von elektrischen Erscheinungen an den Tag zu legen, stellt er in Form einer Tabelle eine Vergleichung zwischen beiden auf, und geht in den Schlüssen weiter, als alle seine Vorgänger; er sagt nämlich, dass solche wesentliche Unterschiede, wie er sie nun dargestellt habe, unmöglich von derselben Ursache

*) Annales de Chimie. LXVIII. pag. 442.

hergeleitet werden könnten, und dass es blos von einem Sprachmissbrauch herrühre, dass so ganz ungleiche Erscheinungen denselben Namen erhalten haben. Nach einer solchen Einleitung sollte man vielleicht nicht erwarten, dass Peltier die *numerischen* Verhältnisse wischen den willkührlich angenommenen Einheiten der statischen und dynamischen Elektricität auszumitteln suchen würde. Nichtsdestoweniger macht diese Bestimmung den Hauptgegenstand seiner Untersuchung aus.

Nachdem Peltier als Einheit für die statische Elektricität diejenige annimmt, die auf einem von ihm angegebenen Elektrometer 1° Deviation hervorbringt, und für die dynamische Elektricität die, welche eine gleich grosse Anzeige mit einem Multiplicator von 3000 Umwindungen eines $0^{mm},15$ dicken Kupferdrahtes, mit einer beinahe astatischen Nadel giebt, sucht er auf folgende Weise das numerische Verhältniss zwischen diesen beiden Einheiten zu bestimmen. Eine Glasscheibe wurde auf beiden Seiten mit einem Zinnblatte überzogen, die eine Fläche von 2866,5 □ Centimeter ausmachte. Die eine Belegung wurde in Berührung mit dem einen Pole einer aus 200 Paaren bestehenden Säule gebracht, während der andere Pol vermittelst des Multiplicators mit dem Elektrometer, das in leitender Verbindung mit der andern Belegung der Glasscheibe stand, vereinigt wurde. Das Elektrometer zeigte eine Abweichung von $15^{0},5$, entsprechend einer Kraft von $25^{0},5$, und der Multiplicator gab die Gegenwart eines elektrischen Stromes, durch eine Deviation von $3^{0},1$ zu erkennen. Um zu bestimmen, wie

Digitized by Google

gross die Menge statischer Elektricität sein müsste, die man der Belegung der Glasscheibe zu geben hätte, damit ihre Spannung dem Elektrometer eine Deviation von 15°,5 ertheile, wurde dieser Belegung eine Reihe kleiner bekannter elektrischer Ladungen mitgetheilt; und durch eine Berechnung, die wir des Raumes wegen nicht anführen, wird Peltier zu dem Schlusse geleitet, dass jede dynamische Einheit über 7000 statischen Einheiten entspricht.

Unter den characteristischen Verschiedenheiten zwischen den statischen und dynamischen Erscheinungen, giebt Peltier selbst an, dass diese beiden Erscheinungen niemals zu gleicher Zeit von derselben Menge von Elektricität entstehen können; und dass, wenn sie sich zusammen zeigen, so wie zum Beispiel bei einer Säule, deren Pole mit einem unvollkommenen Leiter vereinigt sind, dies den ungleichen Theilen der erzeugten Elektricität zugeschrieben werden muss. Nichtsdestoweniger betrachtet Peltier die statischen und dynamischen Erscheinungen seiner Versuche als von derselben Menge von Elektricität entstanden, und dies ganze berechnete Resultat stützt sich auf eine solche Voraussetzung. Wenn man die beschriebene Versuchsvorrichtung betrachtet, möchte man nicht bezweifeln können, dass die Wirkung auf den Multiplicator von einer wirklichen, obschon schwachen, Fortpflanzung der Elektricität zwischen den beiden Belegungen der Glasscheibe entstanden ist, und dass dagegen die statische Wirkung von der Elektricität, welche die Glasscheibe zu isoliren vermochte, herrührt. Peltier scheint den Ohm'schen Satz, dass die

dynamische Wirkung eines Stromes durch seine elektromotorische Kraft, dividirt durch den Leitungswiderstand, ausgedrückt wird, durchaus nicht berücksichtigt zu haben; er würde sonst daraus ohne Zweifel gefunden haben, dass seine ganze Untersuchung darauf ausgieng, das numerische Verhältniss zwischen Mengen zu bestimmen, die mit einander nicht vergleichbar sind, und dass es eben so unmöglich sei, anzugeben, wie viel statische Einheiten es erfordert, um eine dynamische hervorzubringen, als zu sagen, wie gross im Allgemeinen die Masse sein müsse, um eine gewisse dynamische Wirkung hervorzubringen. Nachdem das Verhältniss zwischen den statischen und dynamischen Einheiten bestimmt worden war, gieng Peltier über zur Untersuchung der Menge von Zink, die man auflösen muss, um die eine oder die andere dieser Einheiten hervorzubringen, d. h. zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen diesen beiden nicht vergleichbaren Grössen, und einer dritten die damit noch weniger vergleichbar ist. Der Raum erlaubt nicht, die Art wie er dabei zu Wege gieng, mitzutheilen, und noch weniger die mannigfaltigen Fehler, die in dieser Untersuchung begangen worden sind, anzuführen. Als Beleg möge nur der folgende angeführt werden. Bei dieser Untersuchung diente ihm ein Multiplicator von blos 108 Umwindungen, und in der Berechnung nimmt er ein constantes Verhältniss zwischen der Empfindlichkeit dieses und des früher beschriebenen an. Er schien also nicht zu wissen, dass ein solches constantes Verhältniss zwischen der Empfindlichkeit der ungleichen Multiplicatoren nicht stattfindet, und dass

derselbe Multiplicator, der unter gewissen Umständen bei weitem empfindlicher ist als ein anderer, in andern Umständen dagegen viel weniger empfindlich sein kann als letzterer. Die numerischen Resultate seiner Versuche sind, dass $0^{grm},0000000151$ Zink erforderlich sind, um in einer Secunde einen Strom zu erzeugen, der auf seinem Multiplicator 1° anzeigt, oder um eine dynamische Einheit hervorzubringen, und dass folglich, da schon vorher gezeigt worden ist, dass eine dynamische Einheit über 7000 statischen Einheiten entspricht, ungefähr zwei Billiontheile eines Milligramms Zink hinreichend sind, um durch ihre Oxydation eine statische Einheit oder eine Deviation von 1° auf dem Elektrometer hervorzubringen. Hieraus scheint also folgen zu müssen, dass die Oxydation von 4 Billiontheilen eines Milligramms Zink 2° Deviation hervorbringen würde, 6 Billiontheile 3° u. s. w.; was doch schwerlich zugegeben werden kann.

Die gegen die chemische Theorie gerichteten experimentiellen Beweise, entnommen von Versuchen, die zeigen, dass das Platin in Verbindung mit Gold sowohl eine statische als eine dynamische Wirkung geben könne, hat De la Rive*) durch eine Reihe von Versuchen zu beseitigen gesucht, die beweisen sollen, dass das Platin, der bisherigen Annahme gerade entgegen, ein sehr leicht oxydirbares Metall sei, obgleich es sich von denen, die man leicht oxydirbare Metalle nennt, wesentlich dadurch unterscheidet, dass es sich unter denselben Umständen, wo sich die an- Oxydirbarkeit des Platins.

*) L'institut. № 260.

Digitized by Google

dern auflösen, nur mit einer dünnen, fast unmerklichen Oxydschicht bedeckt. De la Rive meint, dass das Platin diese Eigenschaft hauptsächlich seiner grossen Dichtigkeit zu verdanken habe.

Die angeführten factischen Beweise für die Richtigkeit dieser Ansicht sind folgende:

Zwei mit Kalilauge oder einer Säure sorgfältig gewaschene Platindrähte, bedecken sich nach wenigen Augenblicken mit einem schwarzen Pulver, wenn sie in eine Säure getaucht, als Pole von kurzen, in umwechselnder Richtung gehenden elektrischen Strömen dienen. Dieses schwarze Pulver ist metallisch reines, sehr fein zertheiltes Platin. Nach De la Rive's Erklärung entsteht dieses schwarze Pulver, indem der Platindraht, der die positive Elektricität in die Säure leitet, sich mit einer Oxydschicht überzieht, welche wieder zu Platin reducirt wird, wenn der Strom in entgegengesetzter Richtung geht.

Vermittelst zweier sehr ungleicher Platinflächen wurde eine elektrische Säule durch einen Wasserzersetzungs-Apparat so entladen, dass die entwickelten Gas-Mengen aufgefangen werden konnten. Wenn die grössere Platinfläche mit dem negativen Pole der Säule verbunden war, so fand sich das Volumen des Wasserstoffgases doppelt so gross als das des Sauerstoffgases. — Wenn dagegen die grössere Fläche mit dem positiven Pole vereinigt wurde, war das erzeugte Volumen des Sauerstoffs bedeutend geringer als die Hälfte des Wasserstoffgases, was beweist, dass das Platin mit Oxyd sich bedeckt hatte. Wenn jetzt die Richtung des Stromes umgekehrt wurde, so war die Menge des Wasserstoffs geringer als diejenige welche man nach

der Zusammensetzung des Wassers erwarten sollte, welches beweist, dass ein Theil des durch die Zersetzung des Wassers entstandenen Wasserstoffs, zur Reduction der Oxydschicht angewendet worden war. Wie man leicht einsieht, ist diese Erscheinung mit der oben erwähnten, von Matteucci beobachteten, ganz analog, obgleich er ihr eine andere Erklärung giebt.

Unter andern Schlüssen, die De la Rive aus seinen Versuchen gezogen hat, findet sich auch der, dass der von Döbereiner entdeckte Einfluss des Platins auf das Knallglas, von einer abwechselnden Oxydation und Reduction herrühre. Als Beweis führt er an, dass eine Platinspirale, die einige Zeit glühend über dem Docht einer ausgeblasenen Spirituslampe gehalten wird, sich mit einem grauen Pulver überziehe, das schwarz wird, wenn man ihm Zeit lässt eine grössere Schicht zu bilden. Dieses Pulver sei analog dem, das sich auf Platindrähten bildet, die man als Entlader eines durch eine Säure in beständig abwechselnder Richtung gehenden Stromes anwendet. "Wenn man Döbereiner's Versuche" sagt De la Rive, "als eine Folge von abwech-„selnden Oxydationen und Reductionen ansieht, „so braucht man nicht seine Zuflucht zu einer „geheimnissvollen Kraft zu nehmen, wie sie Berze-„lius unter dem Namen katalytischer Kraft ange-„nommen hat." Er zieht aber dabei nicht in Betracht, dass dieser Versuch nur *eine einzige* von der grossen Menge von Erscheinungen ist, von welchen das Dasein der katalytischen Kraft hergeleitet worden ist. Es ist schwer einzusehen, wie man in Übereinstimmung mit De la Rive's oben an-

Digitized by Google

gedeuteter Ansicht z. B. die Einwirkung der Schwefelsäure bei der Ätherbildung erklären könnte. Wir kommen hierauf wieder in dem chemischen Theil zurück.

Zum Schlusse giebt De la Rive eine Berichtigung einer Ansicht, welche die Gegner der chemischen Theorie ihm beilegen, dass nämlich alle Entwickelung von Elektricität von chemischer Wirkung herrühre.

“Dieses,” sagt er, “habe ich niemals behauptet. Was ich über diesen Gegenstand vor 10 „Jahren in meinen Abhandlungen gesagt habe, „und noch, trotz aller neulich dagegen gestellten „Einwürfe sagen muss, ist: dass die Berührung „zweier ungleicher Materien an und für sich selbst „keine Quelle von Elektricität ist, obgleich diese „oft eine unvermeidliche Bedingung der Wahrnehmung von Elektricität ist, die durch andere „Ursachen erregt wurde. Was diese Ursachen „anbelangt, so habe ich stets gesagt, dass alles „was das moleculare Gleichgewicht stört, eine „Elektricitäts-Erregung zur Folge haben müsse, „und dass diese Einwirkung nicht nothwendig eine „chemische, sondern eben so gut eine physische, „wie die Wärme, oder eine mechanische, wie „Reiben oder Druck sein kann. In Kurzem „werde ich neue Untersuchungen bekannt machen, „in welchen ich durch eine weitere Prüfung der „verschiedenen Stützen, die für die Contacttheorie „gegen die chemische Theorie angegeben werden, „zu zeigen hoffe, dass diese bei weitem nicht „zu den Schlüssen führen, welche ihre Urheber „aus ihnen haben ziehen wollen.”

Digitized by Google

Theorie der trocknen Säulen.

Munck af Rosensköld*) hat eine Untersuchung über den eigentlichen Verlauf bei der Elektricitätsentwickelung in trockenen Säulen angestellt. Nach der gewöhnlichen Erklärungsweise, in Übereinstimmung mit der Voltai'schen Theorie der hydroelektrischen Säule, schreibt man dem zwischen den verschiedenen Metallpaaren eingelegten Körper ein gewisses Leitungsvermögen, aber keine elektromotorische Kraft zu. Diese Erklärungsweise ist vor langer Zeit schon von **Jäger** bestritten worden, der wirksame Säulen verfertigte, in welchen dieser Körper aus einer dünnen Schicht von einem vollkommenen Nichtleiter, wie Gummilack, Seide, u. a. bestand, und der daraus schloss, dass die Elektricität nicht durch die Säule geleitet würde, sondern nur auf die Flächen der zwischen den Paaren eingelegten Nichtleiter vertheilt wäre. **Munck af Rosensköld** hat in seinen Versuchen die Unrichtigkeit dieser Annahme bewiesen, indem er gezeigt hat, dass die schlechtesten aller bekannten Leiter in hinreichend dünnen Schichten angewandt, ein sehr merkliches leitendes Vermögen erhalten können, und dass sich dieses sehr verschieden verhalte, je nach der Temperatur und andern Umständen. Ein sehr merkwürdiges Resultat seiner Versuche ist, dass diese Art Körper nicht nur, wie **Volta** sie nennt, gute Leiter *der zweiten Klasse* werden können, d. h. dass sie die Elektricität leiten, ohne selbst Elektromotoren zu sein, sondern dass sie auch unter gewissen Umständen Leiter *der ersten Klasse* werden können, und eigne elektromotorische Kraft

*) **Poggendorff's** Annal. XLIII. pag. 193. 440.

Digitized by Google

erhalten. Es ist bekannt, dass wenn man zwischen zwei Metalle, z. B. Zink und Kupfer, ein drittes wie Zinn einlegt, der elektrische Spannungsunterschied zwischen dem Zink und dem Kupfer ganz derselbe wird, als wenn diese beiden Körper in unmittelbarer Berührung wären. Munck af Rosenskóld zeigt nun, dass ganz derselbe Fall unter gewissen Umständen stattfindet, wenn man Zink und Kupfer durch eine Lage von Gummilack, Lack oder andere ähnliche Materien trennt. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: Die genau eben geschliffenen Flächen einer Zink- und einer Kupferscheibe wurden mit Firniss überzogen und hart gegen einander gedrückt, nachdem man zwischen beide ein kleines Stück Schreib- oder Briefpapier gelegt hatte, um in ungleichen Versuchen Lager von ungleichen Dicken zu haben. Dieses so vorgerichtete Zink-Kupferpaar wurde in die flache Hand gelegt, während die obere Fläche mit dem Condensator vereinigt wurde. In gewissen Fällen, wenn die Zinkscheibe auf der Hand ruhete, und die Kupferscheibe mit dem Condensator verbunden war, geschah es, dass diese negativ geladen wurde, und eben so stark, als wenn Zink und Kupfer in unmittelbarer Berührung wären. Drehte man ein solches Paar um, und setzte die Zinkscheibe in Berührung mit dem Condensator, so zeigte sich nicht die geringste Ladung, woraus folgt, dass der Wirkung der Berührung zwischen dem Zink und dem Condensator, durch die Wirkung des Paares das Gleichgewicht gehalten wurde. Dieses Paar verhielt sich demnach so wie wenn eine wirkliche metallische Berührung stattgefunden hätte, was aber nicht der Fall sein konnte, da beide Scheiben plan geschlif-

Digitized by Google

fen waren. In andern Fällen geschah die Erscheinung entweder in umgekehrter Ordnung, wenn das Harzlager der Leiter der zweiten Art war, oder es entstand auch keine Ladung, weder wenn die Zink- noch wenn die Kupferscheibe mit dem Condensator vereinigt war, welches wiederum bewies, dass die Harzschichte ein Nichtleiter war. Alle diese Erscheinungen konnten mit demselben Paare eintreffen, wenn es bedeutenden Veränderungen der Temperatur ausgesetzt wurde; aber eine bestimmte Regel konnte in dieser Hinsicht nicht abgeleitet werden.

Die letzte Abtheilung der von Munck af Rosensköld bekannt gemachten Untersuchungen über die Elektricität, welche die sogenannten Ladungs-Erscheinungen einer Säule zum Gegenstand haben, ist schon im Vorhergehenden im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen über denselben Gegenstand angeführt worden. Der Raum gestattet keine nähere Beschreibung seiner Untersuchungen, weswegen wir uns damit begnügen müssen, die Art mitzutheilen, wie Munck af Rosensköld den characteristischen Unterschied zwischen elektrischen Strömen ungleichen Ursprungs betrachtet.

Wie Ohm gezeigt hat, kann ein elektrischer Strom immer durch die Formel $\frac{A}{L}$ ausgedrückt werden, worin A die elektromotorische Kraft und L den Leitungswiderstand bezeichnet. Wenn $\frac{A}{L}$ den Strom einer einfachen hydroelektrischen Säule bedeutet, deren beide Pole mit einem guten Leiter verbunden sind, und $\frac{A'}{L'}$ den Strom einer

Elektrisir-Maschine, deren Kissen und Conductor in leitender Verbindung stehen, so wissen wir aus Erfahrung, dass $\frac{A}{L}$ unvergleichbar grösser ist, als $\frac{A'}{L'}$; wir wissen aber auch, dass A' sicher 100,000 Mal grösser ist, als A, folglich muss L' noch um so viel Mal grösser sein, als L, d. h. der Leitungswiderstand einer Maschine (oder das Hinderniss, welches die Elektricität bei ihrem Übergange von dem geriebenen Leiter zu dem Conductor erfährt), muss sehr viel Mal grösser sein, als in einer Säule. Wenn nun sowohl die Pole einer Säule, als der Conductor einer Maschine und die Reibkissen, vermittelst eines weniger guten Leiters in Verbindung gesetzt werden, dessen Leitungswiderstand mit λ ausgedrückt werden soll, so wird in diesem Falle der Ausdruck für beide Ströme $\frac{A}{L + \lambda}$ und $\frac{A'}{L' + \lambda}$. Erwägt man nun den ausserordentlichen Unterschied zwischen L und L', so kann λ im Vergleich mit dem erstèren bedeutend gross, im Vergleich mit dem letzteren jedoch sehr klein sein; also muss er den hydroelektrischen Strom unvergleichbar mehr vermindern als den andern, woraus als Regel hervorgeht: dass der Strom einer hydroelektrischen Säule grösser ist, als der einer Maschine, wenn beide durch gute Leiter geführt werden, dass das Verhältniss sich aber umkehrt, wenn man schlechte Leiter anwendet.

Intensität einer isolirten Säule. In den Lehrbüchern der Physik findet man im Allgemeinen angeführt, dass in isolirten elektrischen Säulen die Intensität in beiden Polen dieselbe sei, und

Digitized by Google

dass sie von da aus von Paar zu Paar regelmässig abnehme, so dass der Indifferenz-Punkt in der Mitte der Säule einfallen muss. Fechner*) hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass diese Regel nur unter der Bedingung geltend sei, dass alle Metallscheiben eine gleiche elektrische Capacität besitzen. Unter der elektrischen Capacität zweier Körper versteht er die relative Menge der Elektricität, die sie aufnehmen, wenn beide auf dieselbe Art mit derselben Elektricitätsquelle in Verbindung stehen. Diese Capacität hängt, wie man weiss, von der Form und Grösse ihrer Flächen, aber keineswegs von ihrer übrigen Beschaffenheit ab. Eine gleiche Capacität der beiden Polscheiben untereinander, oder der ungleichen einzelnen Paare einer Säule, kann bei Versuchen selten oder niemals vorkommen. Denn wenn man auch bei der Construction einer Säule darauf gesehen hat, eine solche Gleichheit zu erhalten, so verschwindet sie doch im Versuch selbst, wenn die Scheibe, deren Intensität man untersucht, mit einer Condensatorplatte in Verbindung gesetzt wird; denn die in Rede stehende Capacität wird in der That mit der eignen des Deckels vergrössert. Mit Rücksicht hierauf ist Fechner auf Formeln geleitet worden, welche die Vertheilung der Intensität in einer Säule ausdrücken, wobei er von folgenden Voraussetzungen ausgegangen ist:

1. Die Quantitäten von positiver und negativer Elektricität, welche auf beiden Platten eines Elektromotors sich entwickelt vorfinden, sind einander gleich.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 44.

Digitized by Google

2. Die Summe der Intensitäten auf beiden Platten, oder wenn man die negative Elektricität mit dem negativen Zeichen bezeichnet, ihr Unterschied, ist immer eine constante Grösse, wie sich auch ihre Capacitäten zu einander verhalten mögen.

3. Die auf jeder Platte entwickelte Elektricität verbreitet sich auf der Fläche der Körper, die mit ihr in Verbindung gesetzt werden, nach den allgemeinen Regeln der Vertheilung der freien Elektricität.

Da in Bezug auf diesen letzten Satz die Frage entstehen könnte, ob nicht die Intensität mit einer vergrösserten Entfernung von den Berührungspunkten abnehme, so suchte dies Fechner durch den Versuch zu entscheiden. Ein über 16000 Fuss langer, mit Seide übersponnener Kupferdraht wurde auf eine Rolle gerollt, und das eine von Seide befreiete Ende so auf eine Zinkplatte gelegt, dass bloss ein Stückchen von einigen Linien vom Zinkstück abstehend blieb. Wenn nun dieses Ende des Drahtes, oder das andere, das mehr als 16000 Fuss von dem Berührungspunkte entfernt war, mit einem Condensator verbunden wurde, so zeigte sich in beiden Fällen derselbe Ausschlag.

Für eine regelmässig aufgestellte Säule von Zink-Kupfer und einem feuchten Leiter, in welcher die Polscheiben die Capacitäten Z und C besitzen, die ganze Säule, die Polplatten mit inbegriffen, die Capacität A, und ohne diesen letzten die Capacität S, und worin die Anzahl der Paare n ist, giebt Fechner folgenden Ausdruck für die Intensitäten der Polplatten, wenn

Digitized by Google

die Intensitäten, die in zwei einander berührenden vollkommen gleichen Zink- und Kupferscheiben entwickelt werden, gleich 1 angenommen werden:

$$Iz = \quad n\,\frac{(S + 2C)}{A}$$

$$Ic = -\,n\,\frac{(S + 2Z)}{A}.$$

Aus diesen Formeln kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Wenn die Capacitäten der Säulenpole im Vergleich zu der der ganzen Säule sehr klein sind, so wird die Intensität beider Säulenpole gleich, wie auch das Verhältniss ihrer Capacitäten zu einander sein mag.

2. Wenn dagegen die Capacitäten im Vergleich zu denen der übrigen Theile der Säule so gross sind, dass die letztgenannten gegen die der ersten verschwinden, so verhalten sich die Intensitäten der Pole umgekehrt wie ihre Capacitäten; und

3. Die Summe der Intensitäten der Pole (abgesehen vom Vorzeichen), wie auch ihre relativen Capacitäten an dem Pole wechseln mögen, ist immer $2n$, und also der Anzahl der Paare proportional.

Fechner zeigt ferner, dass die Lage des Indifferenz-Punktes einer Säule von den beiden relativen Capacitäten der Polplatten abhängt, und dies zwar so, dass er demjenigen Pole näher fällt dessen Capacität am grössten ist, und giebt endlich die Formeln an, die zu einer experimentellen Bestimmung der Intensitäts-Vertheilung in der Säule führen können, mit Rücksicht auf die durch die obere Condensations-Platte veränderte Capacität.

Digitized by Google

Delffs[*]) hat schon längst gezeigt, dass, wenn mehrere Metallplatten mit einander combinirt werden, wohl der Unterschied zwischen den Spannungen der beiden äussern Platten, aber nicht ihre Spannungen selbst gleich sind, wie wenn diese beiden Platten in unmittelbarer Berührung sind, sondern dass diese letzteren sowohl von der elektrischen Capacität der dazwischen liegenden Platten, als von ihrer elektromotorischen Kraft abhängen. Hierzu hat er nun die allgemeinen Formeln mitgetheilt.

Vermögen der Elektricität Wärme in den Metallen zu erzeugen.

Ries[**]) hat seine, im letzten Jahresbericht erwähnten Versuche über die Erwärmung von Metalldrähten, die man zur Entladung einer elektrischen Batterie anwendet, fortgesetzt. Für das Nähere verweisen wir auf die Abhandlung selbst, und beschränken uns hier darauf, die allgemeinen Resultate anzuführen, die folgende sind:

1. Die Erwärmung eines Metalldrahts durch eine durch denselben gehende Entladung, ist unabhängig von seiner Länge.

2. Die Erwärmung eines Drahtes durch eine Entladung ist umgekehrt proportional der Zeit während welcher diese geschieht. Wenn man in die Entladungskette einen homogenen Draht einsetzt, so wird die Entladungszeit um eine Quantität vermehrt, welche der Länge des Drahts direct proportional, und seiner Durchschnittsfläche umgekehrt proportional ist.

3. Eine Unterbrechung in der Leitung, wodurch die Elektricität genöthigt ist, durch eine Luft-

*) Poggendorff's Annal. XLIV, pag. 78.

**) A. a. O. XLV. pag. 1.

Digitized by Google

schicht zu schlagen, übt wenig oder keinen Einfluss auf die Erwärmung des Entladers aus, wenn aber die Elektricität sich durch wirkliche Nichtleiter einen Weg bahnen muss, so wird die Erwärmung bedeutend vermindert.

4. Das elektrische Erwärmungsvermögen eines Metalls ist seiner elektrischen Verzögerungs Kraft direct proportional, und seiner Wärme-Capacität umgekehrt proportional.

5. In jedem von zweien mit einander vereinigten Metalldrähten, die zusammen eine elektrische Batterie entladen, werden Wärme-Quantitäten erzeugt, welche der Verzögerung proportional sind, die jeder für sich bei einer elektrischen Entladung verursachen würde.

Kälte-Erzeugung durch elektrische Ströme.

Schon vor mehreren Jahren machte Peltier*) als Resultat seiner Untersuchungen bekannt, dass die Löthungsstelle zwischen einer Stange von Wismuth und einer von Antimon erwärmt wird, wenn ein elektrischer Strom durch dieselbe von dem Antimon zum Wismuth, dass hingegen eine Abkühlung erfolgt, wenn der Strom in entgegengesetzter Richtung geleitet wird, dass also ein elektrischer Strom unter gewissen Umständen Kälte hervorbringen kann.

Lenz**) hat diese merkwürdige Thatsache auf sehr mannigfaltige Weise vollkommen bestätigt. Zwei einander gleiche vierseitige Stangen von Wismuth und Antimon wurden so aneinander gelöthet, dass sie ein rechtwinkeliges Kreuz bildeten. Darauf wurde das eine Ende jeder Stange mit einem zu thermoelek-

---

*) Jahresber. 1836.

**) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 342.

Digitized by Google

trischen Versuchen bestimmten Multiplicator vereinigt, und durch das andere wurde ein Strom geleitet, der von einem einfachen Zink-Platinpaar von ½ □ Zoll erregt war. Wenn die Richtung des positiven Stromes vom Antimon zum Wismuth gieng, gab der Multiplicator eine Erwärmung an der Löthung zu erkennen; im umgekehrten Falle eine Abkühlung. Um den Einwurf zu beseitigen, den man gegen diesen Versuch machen kann, dass nämlich ein Theil des primitiven Stromes möglicher Weise durch den Multiplicator geleitet, und dadurch die Abweichung verursacht werden könne, führt Lenz den von ihm beobachteten Umstand an, dass die Nadel des Multiplicators nur nach und nach nach Unterbrechung des Stromes auf den Nullpunkt zurückkam. Einen noch entscheidenderen Beweis für die Richtigkeit dieser Erscheinung giebt folgender directer Versuch. Eine Antimon- und eine Wismuth-Stange wurden dergestalt an einander gelöthet, dass sie nur eine einzige Stange von doppelter Länge ausmachten. Auf der Löthung wurde eine Vertiefung eingebohrt und die Kugel eines kleinen Thermometers eingesetzt, der übrige Raum wurde mit Eisenfeile ausgefüllt.

Wenn nun der elektrische Strom eines einfachen Zink-Platinpaares von 1 □ Fuss Fläche durch die Stange von dem Wismuth zum Antimon geleitet wurde, so sank das Thermometer von 12°,3 auf 9°,4 R. Darauf füllte man die Vertiefung mit Wasser, und legte die Stange in schmelzenden Schnee. Als der ganze Apparat Zeit gehabt hatte, die Temperatur des schmelzenden Schnees anzunehmen, wurde in derselben Richtung wie zuvor, ein elektrischer Strom hindurchgeleitet, und

innerhalb 5 Minuten verwandelte sich das in der Vertiefung befindliche Wasser in Eis.

Peltier schreibt diese Erscheinung dem ungleichen Leitungsvermögen des Antimons und des Wismuths zu. Weit wahrscheinlicher ist es jedoch, dass es von dem thermoelektrischen Verhalten der Metalle abhängt. Der elektrische Strom, der eine Erniedrigung der Temperatur in der Löthung hervorbringt, hat immer die entgegengesetzte Richtung von dem thermoelektrischen Strom, der durch die unmittelbare Abkühlung der Löthung entstehen sollte. Der Strom aber, der die Löthungsstelle erwärmt, hat die entgegengesetzte Richtung von dem, welcher durch die unmittelbare Erwärmung dieser Stelle entstehen würde. Hier finden wir wieder ein weiteres Beispiel der Reciprocität zwischen Ursache und Wirkung, die man beinahe in allen elektrischen Erscheinungen darlegen kann, besonders was die Induction belangt. So z. B. erregt ein elektrischer Strom durch einen Leiter, der auf eine gewisse Art mit einer Eisenstange verbunden ist, in dieser letzteren eine magnetische Vertheilung, welche wieder auf eine andere Weise unmittelbar erzeugt, einen elektrischen Strom in demselben Leiter erregt, aber in entgegengesetzter Richtung von dem ersteren — ein Magnet, der in der Nähe eines Leiters in Bewegung gesetzt wird, entwickelt in diesem einen elektrischen Strom; und ein ähnlicher Strom in demselben Leiter, strebt dem Magnet in einer der ersten entgegengesetzten Richtung zu bewegen.

Neue Voltaische Combination.

Grove*) hat eine neue Vorrichtung eines Trog-

*) L. et E. Phil. Mag. Vol. 13. p. 430.

apparats mitgetheilt, der von grosser Kraft ist, und dabei nur wenig kostet. Ein parallelepipedischer Trog von Holz oder von lakirter Pappe, wird inwendig mit einem Cement bestrichen. Darauf bringt man erhitzte Scheiben von Eisenblech, von derselben Höhe und Breite wie der Trog, in denselben; so dass dieser in Zwischenräume von ungefähr $\frac{3}{8}$ Zoll eingetheilt wird. Diese Zwischenräume werden wieder in der Mitte durch Scheiben von unglasirtem porösem Porzellan in zwei getheilt, die wie die Eisenbleche zuerst erhitzt und dann hineingesenkt werden. Jeder zweite dieser Zwischenräume wird mit Kupfervitriollösung gefüllt, die andern mit verdünnter Schwefelsäure. Jede der Eisenblechplatten überzieht sich nun auf der einen Seite mit einer Schicht metallischen Kupfers und bildet so ein wirkliches galvanisches Paar von zwei Metallen. Der Trogapparat den Grove so verfertigte, bestand aus 20 Eisenblechplatten, und gab nach seiner Aussage, und ohne Zuthun von Kupferdrahtspiralen oder andern Verstärkungsmitteln, so starke Schläge, dass man sie kaum aushalten konnte. Er zersetzte Wasser mit grosser Schnelligkeit, und seine Wirkung verminderte sich kaum im Verlauf von drei Stunden, während welcher Zeit nichts zugegossen wurde. Als der Apparat, der nach dem ersten Versuche mehrere Tage leer geblieben war, von neuen gefüllt wurde, zeigte er dieselbe Wirksamkeit wie zuvor. Grove vermuthet, dass die Porzellanscheiben durch dünne Tannenholzscheiben ersetzt werden können; doch glaubt er, dass wegen der längeren Dauer der ersteren, doch diesen, ungeachtet des höheren Preises, der Vorzug zu geben sei.

Verbesserung des hydroelektrischen Apparats.

In einem der frühern Jahresberichte*) ist ein Vorschlag von Daniell erwähnt worden, eine elektrische Säule von konstanter Wirkung auf die Weise hervorzubringen, dass man die Zwischenräume zwischen dem Kupfer und dem Zink vermittelst einer Haut in zwei Abtheilungen theilt, wovon die eine mit einer gesättigten Kupfervitriollösung, die andere mit verdünnter Schwefelsäure, oder diese letztere, nach Mullins, mit Salmiaklösung gefüllt wird. Jacobi**) hat dasselbe Princip bei der Construction eines Apparats angewendet, der mehrere Stunden lang eine bedeutende Intensität beibehält. Die hauptsächlichsten Verbesserungen in diesem Apparate bestehen darin, dass die Kupfer- und Zinkscheiben horizontal liegen, wodurch die flüssigen Schichten eine unbedeutende Dicke erhalten, und folglich einen unbedeutenderen hydrostatischen Druck auf die Membran ausüben, welcher, in demselben Grade wie er gross ist, die Vermischung der beiden Flüssigkeiten beschleunigen muss; dass die wirksame Seite der Zinkscheibe nach unten gewendet ist, wodurch ihre Belegung mit Schlamm erschwert wird, und endlich dass man durch eine besonders einfache Vorrichtung die Lösungen immer in demselben Concentrations-Grade erhalten, oder wenn man will, leicht umtauschen kann. Das Nähere ist in der Abhandlung selbst zu finden.

Für alle solche Apparate, in welchen zwei ungleiche Flüssigkeiten, durch eine dünne Haut oder irgend einen andern porösen Körper getrennt an-

*) Jahresbericht 1838. pag. 35.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 328.

Digitized by Google

gewendet werden, hat **Jacobi** die Benennung Kammersäule vorgeschlagen.

Binks *) hat seine Versuche über die Elektricität der Säule, von denen im vorigen Jahresbericht die Rede war, fortgesetzt und in einer Reihe von Abhandlungen mitgetheilt, auf die wir hier bloss hinweisen können.

Thermoelektrische Ströme.

Matteucci **) hat folgende Angabe mitgetheilt: "Wenn man zwei mit einem Galvanometer ver-„bundene Drähte von demselben Metall in Quecksil-„ber taucht, anstatt sie auf einander zu legen, so „verschwinden die Anomalien, welche das Eisen in „den thermoelektrischen Erscheinungen zeigt ***). „Kupfer, Platin und Eisen geben immer Ströme „in derselben Richtung. Es ist *also* eine Oxy-„dation oder eine Oberflächenveränderung, von „welcher diese Anomalie herrührte." Es ist schwer einzusehen, was **Matteucci** veranlasst hat, diesen Schluss aus seinen Versuchen zu ziehen.

Matteucci und **De la Rive** wollen sich durch zahlreiche Versuche überzeugt haben, dass Quecksilber keine thermoelektrische Ströme hervorbringt.

Peltier ****) bestreitet die Richtigkeit dieser Angaben gänzlich, und sagt, dass er schon vor 6 Jahren solche Ströme erhalten habe. Da diese aber sehr schwach sind, so muss man sich einer

---

*) L. et E. Pil. Mag. XIII. p. 54. 135. 171. 276.

) **Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 629.

***) Jahresbericht 1834. pag. 62.

****) **Poggendorff's** Annalen XLIV. pag. 630.

Digitized by Google

sehr kurzen Kette bedienen, um sie wahrzunehmen. Auch müsse man dem erwärmten Theile eine geringere Durchschnittsfläche geben; je kleiner dieser Theil gegen die damit verbundene Quecksilbermasse ist, desto stärker ist die Wirkung auf das Galvanometer.

Neue thermoelektrische Säule.

Dove *) hat eine neue Construction für thermoelektrische Säulen angegeben, der er in mehrerer Hinsicht den Vorzug vor denen von Nobili giebt. Ein horizontaler, 14 Zoll langer halber Cylinder von irgend einem nichtleitenden Körper ist mit 100 Stück gebogenen Eisen- und Platindrähten bedeckt, die auf die Weise die convexe Fläche des Cylinders berühren, dass alle Eisendrähte in einer rechts, alle Platindrähte in einer links gewundenen Spirale liegen. Die Enden der Drähte, die über den Rand des Cylinders zu stehen kommen, sind abwechselnd so zusammengewunden, dass das Ganze eine zusammenhängende Kette von Eisen- und Platindrähten ausmacht, deren Vereinigungspunkte sich abwechselnd auf zwei, der Axe des Cylinders parallelen Linien befinden. Wenn man den Apparat gebrauchen will, so werden diese beiden Linien in ein Gefäss von Messing getaucht, das mit Oel oder einer andern Flüssigkeit, deren ungleiche Temperatur mit einem Thermometer bestimmt werden kann, gefüllt ist.

Zerlegung des Wassers durch Thermoelektricität.

Vor mehreren Jahren schon glückte es Botto **) durch thermoelektrische Ströme merkbare che-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 592.

**) Jahresbericht 1835. pag. 61.

Digitized by Google

mische Zerlegungs-Wirkungen zu erhalten. De la Rive, Linari und andere haben später mit gleichem Erfolge Botto's Versuche wiederholt; die Wirkung war jedoch durchgängig sehr schwach.

Watkins*) hat nun diese Wirkung in einem bedeutenden Grade gesteigert, indem er in der Schliessungskette eine flache elektrodynamische Spirale anbrachte, und die Kette periodisch durch einen für diesen Zweck bestimmten Apparat öffnete und schloss. Der Strom wurde durch Platindrähte in Wasser geführt, in welchem eine bedeutende Menge Gas von den Drähten entwickelt wurde. Der elektrodynamische Apparat bestand aus einer Spirale von einem 90 Fuss langen Kupferdraht, der unmittelbar in die Kette gesetzt wurde; er war selbst mit einer Inductions-Spirale von feinerem Kupferdraht umgeben, der 1500 Fuss Länge hatte. Diese Inductions-Spirale gab ganz starke Schläge bei jeder Öffnung der Kette.

Inductions-Erscheinungen.

In der 9ten Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Elektricität hat Faraday das Dasein eines sogenannten Extra-Stromes (*extra current*) bei dem Schliessen und Öffnen einer galvanischen Kette, in welcher eine Spirale von Kupferdraht oder besser ein Elektromagnet eingesetzt wird, nachzuweisen gesucht. Wenn die Kette *geschlossen* wird, geht der Extra-Strom in einer der eigentlichen entgegengesetzten Richtung, und umgekehrt wenn die Kette geöffnet wird. Als Moser diese Thatsache im Repertorium der Physik anführte, bestritt er sie, und stützte sich dafür auf seine eignen Versuche.

---

*) Phil. Mag. XII. pag. 541.

Digitized by Google

Jacobi*) hat hierüber eine Untersuchung vorgenommen, die Faraday's Angabe bestätigt. Der experimentale Beweis für das Dasein von Extra-Strömen beim Öffnen der Kette, ist im Wesentlichen derselbe, wie der Faraday's, indem man sich jedoch sorgfältig zu bemühen hat, alle Nebenumstände zu beseitigen, die Moser als die wahrscheinlichen Ursachen der Resultate Faraday's angiebt. Man setzt die beiden Enden eines Elektromagnets mit einem Elektromotor in Verbindung. Zwischen diesen Drähten wird ausserdem noch eine Verbindung gemacht, die entweder durch ein Galvanometer oder über einen gewöhnlichen Compass geführt wird. Der elektrische Strom theilt sich nun in zwei Theile, wovon der eine den Elektromagnet magnetisirt, der andere das Galvanometer abweichen macht. Wenn nun, nachdem die Nadel des Galvanometers auf Null zurückgeführt ist durch vorsichtig angebrachte hemmende Körper, und dabei erhalten wird, die Verbindung mit dem Elektromotor unterbrochen wird, so wird die Nadel des Galvanometers auf die andere Seite geworfen, welches anzeigt, dass nun ein Strom durch den Kupferdraht des Elektromagnets in derselben Richtung geht, wie der vom Elektromotor entwickelte. Dieser Strom, den Faraday *extra current* nennt, entsteht nach ihm und Jacobi, durch Induction von dem im Elektromagnet aufhörenden Magnetismus; und in der That scheint diese Erklärung mit allen über diese Art von Erscheinungen angenommenen Ansichten in Übereinstimmung zu stehen. Nach Moser's

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 132.

Ansicht dagegen würde die Deviation des Galvanometers nicht durch Induction vom Magnet entstehen, sondern blos dadurch, dass der primitive Strom nicht plötzlich nach der Unterbrechung mit dem Elektromotor aufhörte. Ein besonderer Umstand bei Jacobi's Versuchen scheint jedoch die Frage bestimmt zu Gunsten von Faraday's Ansicht zu entscheiden, der nämlich, dass die Deviationen des Galvanometers oder des Kompasses beständig grösser waren, wenn der Elektromagnet mit einem Anker versehen war, als wenn dieser fehlte, was deutlich beweist, dass diese Erscheinung von dem entwickelten Magnetismus abhängig ist. Was die Extra-Ströme beim Schliessen der Kette anbelangt, ist es dagegen Jacobi nicht gelungen, sie auf eine ganz zweifellose Weise mit hydroelektrischen Strömen hervorzubringen; — mit magnetoelektrischen Strömen dagegen gelang es vollkommen. Eine Röhre von Kupferblech von 13½ Fuss Länge und 1½ Zoll Durchmesser, wurde spiralförmig mit 2134 Umdrehungen von übersponnenem Kupferdraht umwunden. Die Enden dieses Drahtes verband er mit einer gewöhnlichen Inductions-Rolle, in welcher ein constanter magnetoelektrischer Strom entwickelt werden konnte; und in die elektrische Kette wurde ein Galvanometer mit astatischen Nadeln gesetzt. Die Abweichung des Galvanometers wurde nun jedesmal gemessen, wenn ein magnetoelektrischer Strom entwickelt wurde, sowohl wenn die Kupferröhre leer war, als wenn man eine Eisenstange hineinschob. Der Ausschlag war in dem ersten Falle durchgängig grösser, als in dem letzten, was zu erkennen gab, dass durch die Entstehung einer magnetischen Vertheilung in der Eisenstange

Digitized by Google

ein elektrischer Strom in entgegengesetzter Richtung gegen den ersteren inducirt wurde, dessen Wirkung auf das Galvanometer er entgegenarbeitete.)

Die elektrischen Ströme von einem magnetoelektrischen Apparat wechseln, wie es bekannt ist, ihre Richtung für jede Umdrehung, die der Anker oder der Magnet beschreibt, zwei Mal. Wenn die Umdrehungsschnelligkeit der Maschine nur einigermassen gross ist, so folgen diese Umwechslungen in der Richtung des Stromes so schnell auf einander, dass man geneigt wäre, anzunehmen, dass dieses keinen merkbaren Einfluss auf den Multiplicator, durch welchen der Strom geleitet wird, ausüben könne, da der in einer Richtung wirkende Strom nicht Zeit haben kann, die Nadel des Multiplicators in Bewegung zu setzen, indem ihm von einem gleich starken entgegengesetzten Strom entgegengewirkt wird. Nichtsdestoweniger hat Poggendorff*) gezeigt, dass dieser Schluss weit entfernt ist, im Allgemeinen richtig zu sein. Wenn zu Anfang des Versuchs die Nadel des Multiplicators bei Null oder nahe dabei stand, oder parallel mit den Drähten des Multiplicators, so geschah, was man mit allem Grund voraussehen konnte, nämlich dass sich der Einfluss auf den Multiplicator nur auf kleine, rasch auf einander folgende Oscillationen um den Nullpunkt beschränkte. Wenn aber dagegen die Nadel ursprünglich eine Deviation von 10° hatte, oder darüber, auf irgend einer Seite, so fand Poggendorff zu seiner Verwunderung, dass sie

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 353.

Digitized by Google

sich, sobald die Maschine in Bewegung gesetzt wurde, mit Schnelligkeit in rechtwinkliger Richtung mit den Drähten des Multiplicators stellte, und dies immer auf derselben Seite mit der ursprünglichen Deviation; die Nadel blieb so lange in dieser Richtung als die Maschine in Wirksamkeit war, worauf sie wieder zum Nullpunkte zurückgieng. Die Richtung, in welcher der Apparat gedreht wurde, war für diese Erscheinung vollkommen gleichgültig. Poggendorff hat von dieser Thatsache, die auf den ersten Anblick wie ein Paradoxum erscheint, folgende Erklärung gegeben:

Ein elektrischer Strom übt auf eine Magnetnadel zwei verschiedene Wirkungen aus, eine *deviirende* und eine *magnetisirende*. Wenn die Magnetnadel dem Strome parallel ist, so ist die deviirende Wirkung in ihrem Maximum, die magnetisirende dagegen = Null. Wenn die Magnetnadel aber mit dem Strome rechtwinklig ist, so ist die erstere Wirkung Null, und die letztere in ihrem Maximum. In allen dazwischen liegenden Stellungen der Nadel haben beide Wirkungen zugleich statt. Ist die ursprüngliche Deviation der Nadel in derselben Richtung, welche ihr der Strom zu geben strebt, so bleibt die magnetisirende Wirkung in der Richtung der ersten Vertheilung der Nadel, d. h. sie sucht diese Vertheilung zu vergrössern, und umgekehrt, wenn die primitive Richtung entgegengesetzt war. Nimmt man nun an, dass zwei gleich starke, aber der Richtung nach entgegengesetzte Ströme $+M$ und $-M$ durch den Multiplicator gehen, und dass seine Nadel nach der Seite hin abgewichen ist, nach welcher $+M$ sie zu führen strebt, so muss dieser Strom streben die

Digitized by Google

magnetische Intensität N der Nadel um eine gewisse Quantität n zu vermehren, wogegen der zweite Strom eine gleich grosse Verminderung hervorbringen muss. Die Wirkung des Stromes $+M$ muss also proportional sein mit $+M.(N+n)$, und die des Stromes $-M$ mit $-M.(N-n)$; die Wirkung der beiden Ströme, welche der Summe von beiden gleich sein muss, wird dann proportional sein mit $+2Mn$ und folglich eine wirkliche positive Quantität. Nach dieser Ansicht muss das Endresultat von dem ursprünglichen magnetischen Zustande der Nadel unabhängig sein, und blos auf der, durch die Induction des Stromes temporär erregte magnetische Vertheilung beruhen. Dass dieses wirklich der Fall ist, hat Poggendorf dadurch bewiesen, dass er gezeigt hat, dass diese Erscheinung eben so gut mit einer nichtmagnetischen Nadel von weichem Eisen oder hartem Stahl, als mit gewöhnlichen Magnetnadeln stattfindet. Ausserdem hat er noch gezeigt, dass diese Erscheinung von keiner andern Eigenthümlichkeit des magnetoelektrischen Stromes herrührt, als von der der periodischen Umwechselung der Richtung. Er hat nämlich dasselbe auch mit einem hydroelektrischen Strome hervorgebracht, der durch einen besonders dafür bestimmten Apparat, *Inversor* genannt, eine periodisch umwechselnde Richtung erhält.

Die merkwürdigen Wirkungen, die man durch periodische Unterbrechung einer hydroelektrischen Kette hervorbringen kann, haben zu verschiedenen Vorschlägen zu der Einrichtung Anlass gegeben, durch welche man diese Operation bewerkstelligen kann, und die wir im Allgemeinen Con- **Neue Contact-Unterbrecher.**

Digitized by Google

tact-Unterbrecher nennen können. Ein neuer Apparat der Art ist von Bird *) vorgeschlagen worden; vor allen andern vorgeschlagenen hat er den Vortheil, dass er nicht von dem Operator in Bewegung gesetzt zu werden braucht, dass er ihn folglich nicht hindert, sich bei der Untersuchung mit den übrigen Umständen zu beschäftigen.

Das Instrument besteht aus einer kleinen Eisenstange von 5 Zoll Länge und $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser, die in der Mitte zwischen zwei Spitzen befestigt ist, so dass sie sich mit so wenig Reibung wie möglich, wie ein Waage-Balken bewegen kann. Um diese Eisenstange sind zwei parallele und übersponnene Kupferdraht-Spirale gewunden, von welchen die beiden Enden der einen sich an dem einen Ende der Stange in zwei Spitzen endigen, die wir *A* nennen wollen, und die andere in zwei ähnlichen Spitzen, an dem anderen Ende *B*. Wenn die Stange so gestellt ist, dass z. B. das Ende *A* abwärts geneigt ist, so fallen die an den Enden befindlichen Spitzen in zwei kleine mit Quecksilber gefüllte Kupfergefässe, die mit den Polen der Säule in Verbindung stehen. Der Strom durchzieht dann die eine Spirale und die Eisenstange wird ein Magnet, dessen Nordpol wir bei *A* und den Südpol bei *B* annehmen können. Zwei kleine Magnete, die mit ihren Südpolen abwärts gewendet sind, werden über die Enden der Stange aufgehangen und streben das Ende *A* aufzuheben und das Ende *B* zu senken, folglich den Strom abzubrechen. Wenn nun das Ende *B* niedergedrückt wird, fallen die daran be-

*) L. et E. Phil. Mag. XII. pag. 18.

findlichen Spitzen in zwei andere Quecksilber-Schälchen, die auch in Verbindung mit der Säule stehen; der Strom geht dann durch die andere Spirale, *A* wird nun Südpol und *B* Nordpol. Die kleinen Magnete müssen nun streben *B* zu heben und *A* zu senken, und auf diese Weise den Strom von Neuem abzubrechen, und durch die Spitzen bei *A* hernach zu schliessen. Die Eisenstange wird also in eine hin- und hergehende Bewegung versetzt, deren Schnelligkeit sowohl von der Intensität des Stromes, als von der Stärke der Magnete und der Entfernung von den Eisenstangen abhängt. Bei Bird's Versuchen oscillirte die Stange ungefähr 300 Mal in der Minute, und unterbrach also eben so oft den elektrischen Strom in derselben Zeit.

Magnetismus. Verbesserte magnetische Apparate.

Scoresby *) hat ermittelt, dass dünne magnetisirte Stahlscheiben, die zusammengelegt sind, ein System bilden, das eine weit grössere Kraft besitzt, als eine einzige Stange von derselben Grösse und Masse wie das ganze System; eben so hat er es für vortheilhaft gefunden, sowohl für die Kraft des Systems als für deren Beständigkeit, die Scheiben nicht in unmittelbaren Contact zu bringen, sondern dünne Holzscheiben dazwischen zu legen. Die Stahlscheiben, die er zu seinen ersten Versuchen anwendete, waren nach der Härtung bis zu demselben Grade angelaufen, wie Magnetstäbe im Allgemeinen. Er fand dann, dass die Kraft des Systems bei weitem nicht in dem Verhältniss der Anzahl der Scheiben zunahm, und dass sechs Scheiben schon die Hälfte

*) Ann. de Chimie et de Phys. LXIX. pag. 106. 110. 111.

Digitized by Google

der grössten Kraft, die man mit einer beliebig grossen Anzahl solcher zusammengelegter Scheiben erhalten kann, hervorbrachten. Jede Scheibe erlitt also durch den Einfluss der übrigen eine bedeutende Veränderung in ihrer Kraft. Da diese Verminderung um so kleiner werden musste, je grösser die Coercitiv-Kraft der Scheiben ist, so hat Scoresby in seinen letzten Versuchen glasharte Stahlscheiben angewendet, und mit diesen magnetische Batterien verfertigt, deren Kraft die Erwartung weit übertraf. Eine solche aus 72 Stahlscheiben von 15 engl. Zoll Länge und $1\frac{1}{2}$ Zoll Breite und 1075 Gran (ungefähr $4\frac{3}{4}$ Loth) Gewicht zusammengesetzte Batterie, trägt durch ihre Anziehung einen eisernen Schlüssel von 129 Gran Gewicht durch ein $\frac{6}{10}$ Zoll dickes Brett; einen Schlüssel von 775 Gran auf einen Abstand von $\frac{2}{10}$ Zoll, und einen 19 Gran schweren Eisendraht auf $1\frac{4}{10}$ Zoll Entfernung. Er vermehrte darauf die Anzahl der glasharten Stahlscheiben bis auf 96, und fand dabei die Kraft der Batterie mehr als 6 mal grösser, als wenn sie aus einer gleichen Menge auf die gewöhnliche Art angelaufener Stahlscheiben bestand. Diese grössere Batterie magnetisirte durch ihren Einfluss einen eisernen Nagel von 500 Gran auf 11 Zoll Entfernung, und dies so stark, dass dieser selbst wieder ein Gewicht von 380 Gran tragen konnte.

Intensitäts-Variations-Instrumente.

Gauss hat die Anzahl der zu den Untersuchungen des Erdmagnetismus bestimmten vortrefflichen Instrumente, die wir ihm verdanken, mit einem neuen vermehrt, das er *Bifilar-Magnetometer* nennt, und dessen Zweck ist, die Variationen der Intensität des Erdmagnetismus zu beobachten und mit derselben Genauigkeit zu messen, mit der man ver-

Digitized by Google

mittelst der gewöhnlichen Magnetometer die Variationen in der Declination bestimmt. Bei dem gewöhnlichen, jetzt so genannten *Unifilar-Magnetometer* sucht man soviel wie möglich alle Torsion in dem Suspensions-Faden aufzuheben, welche die Nadel sich in den magnetischen Meridian zu stellen hindern würde. Bei dem Bifilar-Magnetometer dagegen sucht man durch die Suspension an zwei Fäden eine so grosse Torsionskraft zu bewirken, dass dadurch die Nadel gezwungen werden kann, sich rechtwinklig oder fast rechtwinklig gegen den Meridian zu stellen. In dieser Stellung ist die Nadel dem Einflusse der Variationen in der Declination nur unmerklich ausgesetzt. Dagegen aber wirken die Variationen in der Intensität der horizontalen magnetischen Composanten, mit ihrer ganzen Kraft sie zu drehen. Die Veränderungen in der Lage der Nadel, welche auf dieselbe Weise wie bei dem gewöhnlichen Magnetometer gemessen werden, geben also die Veränderungen in der magnetischen Intensität zu erkennen, und können dazu dienen, sie zu messen. Wir können in die nähere Beschreibung der Construction nicht eingehen, und beschränken uns darauf das theoretische Princip anzuführen. Wenn die Magnetnadel, oder richtiger die Magnetstange, an zwei Fäden aufgehängt ist, so muss sie durch ihr Gewicht eine solche Stellung einzunehmen suchen, dass die beiden Fäden in dieselbe senkrechte Ebene zu stehen kommen. Nimmt man nun an, dass die Nadel um einen gewissen Winkel aus dieser Stellung abgelenkt worden ist, so kann man leicht beweisen, dass das Drehungs-Moment der Kraft, mit welcher das

System sie wieder anzunehmen sucht, oder die Torsionskraft, als proportional mit dem Sinus des Winkels angesehen werden kann. Wenn wir nun annehmen, dass der Winkel zwischen dieser Stellung und dem magnetischen Meridian e ist, und dass die Torsionskraft die magnetische Axe der Nadel um einen Winkel u von demselben Meridian gedreht hat, so ist $Mm \,.\, \sin u = k \,.\, \sin(e-u)$, oder $m = \frac{k}{M} \,.\, \frac{\sin(e-u)}{\sin u}$, wenn wir mit M und m die Intensitäten der Magnetstange und der horizontalen Composanten des Erdmagnetismus, und mit k eine Constante, deren Grösse von der Länge der Fäden, ihrem Abstand, und von der Schwere der Magnetnadel abhängt, bezeichnen. Wenn die Intensität des Erdmagnetismus variirt, so variirt auch u, wenn wir also diesen Ausdruck differentiiren, und das Resultat mit dem ersten Ausdruck vergleichen, so haben wir:

$$\frac{dm}{m} = \frac{\sin e}{\sin(e-u)\sin u} \,.\, du.$$

Ist nun der Versuch so vorgerichtet, dass $u = 90^0$ oder so nahe $= 90^0$ ist, dass sein Sinus $= 1$ und $\sin(e-u) = -\cos e$ kann angenommen werden, so wird $\frac{dm}{m} = \text{tang } e \,.\, du.$

Die Grösse des Winkels e, die $u = 90^0$ macht, muss von k abhängen; diese aber hängt von solchen Grössen ab, die man nach Gutdünken bestimmen kann. Es muss folglich möglich sein, diese so zu bestimmen, dass der erforderte Werth von e gerade 135^0 wird, dessen Tangente $= -1$ ist; in einem solchen Fall wird $\frac{dm}{m} = -du$; oder wenn man

Digitized by Google

die Variationen von u auf die gewöhnliche Weise mit einem Spiegel und einer in Millimetern eingetheilten Skale misst, und wenn für eine gewisse Variation $\triangle m$ in der Intensität das Haarkreuz um n Millimeter verrückt worden ist, so wird: $\frac{\triangle m}{m} = -\frac{n}{2d}$, wo d den Abstand des Spiegels von der Skale bezeichnet. Der Bruch $\frac{n}{2d}$ drückt also aus mit welchem Theile ihres ursprünglichen Werthes die Intensität verändert worden ist. Bei den Gauss'schen Apparaten ist die Entfernung des Spiegels von der Skale gewöhnlich ungefähr 5 Meter. Jedes Millimeter der Skale entspricht folglich ungefähr einem zehntausendsten Theil der ursprünglichen Intensität, deren Variationen man also bis zu hunderttausendsten Theilen beobachten kann.

Nordlicht.

Dass ein naher Zusammenhang zwischen dem Nordlicht und den Erscheinungen des Erdmagnetismus stattfindet, ist schon seit langer Zeit bekannt. Die Beobachtungen, die man bis jetzt gemacht hat, haben zum wesentlichen und beinahe einzigen Gegenstande den Einfluss der Erscheinung auf die Declinationsnadel gehabt. Aber da aller Wahrscheinlichkeit nach das Nordlicht eine Inductions-Erscheinung ist, und als solche wahrscheinlich im genauesten Zusammenhange mit den Umständen steht, die rasche Veränderungen in der Intensität des Erdmagnetismus hervorbringen, so hat man seine Aufmerksamkeit ganz besonders auf diese letzteren zu richten. Dieses veranlasste Liljehöök und Siljeström, die im vergangenen Sommer Theil an der von der französischen Re-

gierung ausgerüsteten Expedition nach Spitzbergen genommen, und hernach den Winter in den nördlichsten Regionen Norwegens zugebracht haben, ein Declinations-Instrument provisorisch in ein Bifilar-Magnetometer umzuändern, und mit demselben eine grosse Menge von Beobachtungen über die Variationen der Intensitäten während der in diesen nördlichen Gegenden so häufigen und so vollständig ausgebildeten Nordlichter anzustellen. Diese Beobachtungen, die immer parallel mit den Beobachtungen der Variationen der Declination und Inclination stattfanden, so weit letztere mit einem gewöhnlichen Inclinations-Instrument gemacht werden konnten, werden gewiss von hohem Interesse werden, wenn sie einmal vollständig geordnet und verglichen worden sind. Als ein Resultat davon kann man jetzt anführen, dass die Intensität kurz vor dem Beginnen eines Nordlichtes immer grösser war, als gewöhnlich, dass sie aber von dem Beginnen an, rasch bis unter den Mittelwerth fiel. Bei bedeutendern Nordlichtern geschah es oft, dass die Intensität um mehr als $\frac{1}{80}$ ihres Mittelwerths vermindert wurde.

Inductions-Inclinatorium. Weber hat ein sehr einfaches und sinnreiches Instrument angegeben, mit welchem man nicht nur sehr starke, von dem Erdmagnetismus inducirte elektrische Ströme hervorbringen kann, sondern welches auch zur Bestimmung der Grösse der Inclination anwendbar ist, daher auch das Instrument den Namen Inductions-Inclinatorium erhalten hat. Seine Construction ist in Kurzem folgende. Ein kupferner Ring wird mit zwei diametral entgegengesetzten durchbohrten Axenzapfen versehen, die auf

Reibungsrollen so liegen, dass der Ring, durch eine besondere Vorrichtung, um eine horizontale, in seiner eigenen Ebene liegende Axe gedreht werden kann. Durch den einen durchbohrten Axenzapfen geht ein an dem Stativ befestigter Messingarm, welcher einen kleinen gewöhnlichen Compass trägt, dessen Magnetnadel auf gewöhnliche Weise auf einer Spitze in dem Mittelpunkt des Ringes aufgehängt ist. Wenn das Instrument so gestellt wird, dass die Rotations-Axe des Ringes horizontal ist, und mit dem magnetischen Meridian zusammenfällt, so muss auch die magnetische Axe der Nadel mit der Rotations-Axe zusammenfallen. Wenn der Ring umgedreht wird, kann natürlicher Weise die horizontale Composante des Erdmagnetismus keinen Einfluss auf die Erregung eines inducirten Stromes im Ringe ausüben, aber die senkrechte musste dagegen einen solchen erregen. Wenn man zuerst den Ring nur als *Inductor* betrachtet, so braucht man also dabei blos Rücksicht auf den *senkrechten* Composanten des Erdmagnetismus zu nehmen. Derselbe Ring kann aber auch als Multiplicator betrachtet werden, der von dem inducirten Strom der senkrechten erdmagnetischen Kraft durchzogen wird, und der eine Deviation in der in der Mitte des Ringes aufgehängten Compassnadel hervorbringen müsste. Der Kupferring behält zwar nicht während der ganzen Umdrehung die vortheilhafteste Stellung, die er als Multiplicator haben könnte; aber er hat diese vortheilhaftere Stellung gerade in den Augenblicken, wenn der inducirte Strom, der ihn durchläuft, am stärksten ist, und umgekehrt die unvortheilhafteste, wenn der indu-

Digitized by Google

cirte Strom Null ist. Der Ring erfüllt ausserdem zwei andere Zwecke, für deren Erreichung man in den anderen Inductions-Apparaten besondere Vorrichtungen anwenden muss. Er dient nämlich als sogenannter Commutator oder Strom-Umwender; denn durch seine veränderte Lage in Bezug auf die Richtung der Kraft des Erdmagnetismus, muss der inducirte Strom zwei Mal die Richtung in jeder Umdrehung wechseln, und immer streben die Magnetnadel auf dieselbe Seite zu drehen. Überdies dient er den zufälligen Oscillationen entgegen zu arbeiten, und trägt dadurch zu einem genaueren Resultate bei.

Aus dem nun hier Angeführten folgt, dass zwei Kräfte auf die Compassnadel wirken müssen, nämlich die eine parallel mit dem magnetischen Meridian (die Directionskraft) und die zweite rechtwinklig auf denselben Meridian (die Deviationskraft). Die erstere hängt ausschliesslich von der horizontalen, die letztere von der senkrechten Composanten des Erdmagnetismus ab. Die Tangente des Deviationswinkels muss also proportional sein dem Verhältniss zwischen dem vertikalen und dem horizontalen Erdmagnetismus, d. h. der Tangente der Inclination. Wenn wir mit i die Inclination und mit v die Deviation des Kompasses bezeichnen, wenn das Instrument mit einer gewissen Schnelligkeit umgedreht wird, so wird $\tan i = a \cdot \tan v$, wo a eine durch den Versuch bestimmbare Constante bezeichnet. Nachdem a durch Beobachtungen bestimmt worden ist, an einem Orte gemacht, dessen Inclination bekannt ist, so kann man mit Hülfe des Instruments die Inclination jeder andern Stelle bestimmen.

Digitized by Google

Das Instrument kann leicht für Reisen eingerichtet werden, und kann dann als Inclinatorium dienen. Man kann nicht bestimmt voraussagen, welchen Grad von Genauigkeit man davon zu erwarten berechtigt ist.

Digitized by Google

Chemie.

Allgemeine chemische Verhältnisse. Biot, über die Anwendung der Polarisation des Lichts als Reagens.

Die Versuche über den Einfluss der Auflösung von verschiedenen Körpern auf polarisirtes Licht*), wobei gewisse derselben die Polarisations-Ebene nach Rechts, andere dieselbe nach Links drehen, und wodurch Biot veranlasst wurde, das Stärkegummi Dextrin zu nennen, weil es die Polarisations-Ebene nach Rechts dreht, während die Zuckerart, in welche es nachher verwandelt wird, sie nach Links dreht, sind von Biot fortgesetzt worden in der Absicht, den Chemikern ein neues Mittel an die Hánd zu geben, um Verschiedenheiten in den Eigenschaften zu prüfen, die nicht mit einer Ungleichheit in der Zusammensetzung**) verbunden sind, und welche auch so geringe Verschiedenheiten betreffen, dass sie durch chemische Versuche entweder gar nicht oder nur zweideutig entdeckt werden können. So z. B. dreht der Traubenzucker, wie er in dem Saft der Trauben enthalten ist, und die traubenzuckerhaltige Flüssigkeit, welche durch Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure erhalten wird, die Polarisations-Ebene nach Links, aber nach Rechts, wenn

*) Jahresb. 1838. S. 9.

**) Annal. de Ch. et Phys. LXIX, 22.

er einmal angeschossen gewesen ist und man ihn von Neuem in Wasser löst. Die Krystallisation hat also in der Aggregation der Atome einen Zustand hervorgebracht, der vor dem Anschiessen nicht statt fand, der sich aber nachher erhält. Biot hat nun auf diese Weise die Weinsäure und ihre Salze, sowie die damit vollkommen isomerische Traubensäure und ihre Salze untersucht. Die Weinsäure und ihre Salze üben auf die Drehung der Polarisatios-Ebene einen bestimmten Einfluss aus, wobei Temperatur und ungleiche Sättigungsgrade die Stärke der Drehung verändern; dagegen hat die Traubensäure und ihre Salze nicht die geringste Wirkung darauf.

Terpenthinöl und Citronenöl, die gleiche procentige Zusammensetzung haben, von denen aber das Atom des ersteren eine doppelt so grosse Anzahl von einfachen Atomen zu enthalten scheint, als das des letzteren, so wie auch die Verbindungen derselben mit Salzsäure und die in Betreff der Eigenschaften etwas veränderten Oele, die aus den Verbindungen mit Salzsäure geschieden werden, welche mit den ursprünglichen Oelen vollkommen isomerisch sind, wirken alle verschieden auf das polarisirte Licht ein. Terpenthinöl und Citronenöl drehen die Polarisations-Ebene nach entgegengesetzten Seiten. Das Terpenthinöl dreht sie fast doppelt so stark nach seiner, als das Citronenöl nach der ihm eigenen, und das Atom des ersteren ist doppelt so schwer, wie das des letzteren. Dieses Verhalten findet auch bei ihren Verbindungen mit Salzsäure statt. Das Dadyl, das flüchtige Öl, welches aus dem krystallisirten salzsauren Terpenthinöl geschieden

wird, hat gleiche Zusammensetzung, aber nicht mehr dieselben Eigenschaften wie dieses, und influirt nicht mehr in gleichem Grade auf die Polarisations-Ebene. Das entsprechende Citryl verhält sich auf gleiche Weise. Durch diese Beispiele hat Biot zu zeigen gesucht, welche Aufklärungen der Chemiker durch Anwendung von polarisirtem Licht bei dergleichen Untersuchungen bekommen kann.

Ohne Zweifel können Untersuchungen von dieser Art, die noch in ihrer ersten Kindheit liegen, folgenreich werden, wenn sie vollständig durchgeführt würden, zuerst mit unorganischen löslichen Körpern und deren Verbindungen, wodurch sich wahrscheinlich Gesetze für eine Menge von Verhältnissen herausstellen würden, die dann mit mehr Sicherheit anwendbar wären auf organische Producte, und hierauf mit diesen und zwar mit einer Menge ungleicher Arten und in verschiedenen Verbindungs-Verhältnissen. Wird eine solche Arbeit von Jemand ausgeführt, der gleichzeitig in den optischen Wissenschaften bewandert ist und chemische Kenntnisse besitzt, so darf man hoffen, Aufklärungen zu erhalten, die tief in die verborgenen Theile der Theorie von der Zusammensetzung der organischen und unorganischen Körper eingreifen können. Man kann daher nur wünschen, dass der ausgezeichnete Gelehrte, welcher diese Art von Untersuchung begonnen hat, eine ausführliche Arbeit darüber vornehmen wolle.

Die katalytische Kraft.

Kuhlmann*) hat den Einfluss der katalytischen Kraft des Platins (in Betreff der Bedeutung

*) Comptes rendus, 1838. 2de Ser. pag. 1107.

dieses Worts weise ich auf den Jahresb. 1836 S. 237 hin) auf eine Menge von Körpern studirt, die in dieser Beziehung vorher nicht untersucht waren. Insbesondere hat er den Stickstoff und stickstoffhaltige Körper in ihrer Vermischung mit Sauerstoff und mit Wasserstoff untersucht.

1. Mit *Sauerstoffgas* und Platinschwamm bei + 300°.

Stickgas und Sauerstoffgas können durch die Kraft des Platinschwamms nicht mit einander verbunden werden.

Ammoniak wird mit atmosphärischer Luft in hinreichender Menge in wasserhaltige Salpetersäure verwandelt. Ist dabei das Ammoniak mit einer Säure verbunden, so oxydiren sich die Bestandtheile des Ammoniaks dennoch, und die Säure wird frei.

Cyangas und Luft bringen Salpetersäure und Kohlensäure hervor. Kuhlmann hat nur das Resultat mitgetheilt, die Einzelheiten seiner Versuche sind noch unbekannt. Hier entsteht also die Frage: geschieht dieses auch in wasserfreier Luft? In diesem Fall hätten wir einen Ausweg, wasserfreie Salpetersäure hervorzubringen.

Die niedrigeren Oxydationsgrade des Stickstoffs werden auf dieselbe Weise in Salpetersäure verwandelt und veranlassen mithin dieselbe Frage.

2. Mit *Wasserstoffgas.*

Alle Oxydationsgrade des Stickstoffs, gasförmig mit hinreichenden Mengen von Wasserstoffgas gemischt, werden durch Platinschwamm, oft ohne Beihülfe von äusserer Wärme, in Wasser und Ammoniak verwandelt. Die Einwirkung ist bei den höheren Oxydationsgraden bisweilen so

heftig, dass der Platinschwamm sich bis zu dem Grade erhitzt, dass das Gasgemisch mit Knall abbrennt. Bei einem Ueberschuss von Salpetersäure wird salpetersaures Ammoniak gebildet. *Stickgas* und *Wasserstoffgas* lassen sich nicht verbinden.

Cyangas und *Wasserstoffgas* liefern Cyanammonium.

Stickoxydgas mit *ölbildendem Gas* im Überschuss gemischt, liefert, bei der Einwirkung von erhitztem Platinschwamm, Wasser, Stickgas, kohlensaures Ammoniumoxyd und Cyanammonium.

Dasselbe Gas mit einem Ueberschuss von Alkoholdämpfen, liefert unter gleichen Umständen, kohlensaures Ammoniumoxyd, Cyanammonium, Wasser, ölbildendes Gas und abgesetzte Kohle.

Alle *Metalloide*, die verflüchtigt werden können, geben ohne Ausnahme, durch Einwirkung von Platinschwamm, Verbindungen mit Wasserstoffgas.

Essigsäure, in Dampfform mit Wasserstoffgas gemischt, wird durch erhitzten Platinschwamm in essigsaures Äthyloxyd verwandelt. Da Alkalien hieraus Alkohol entwickeln, so ist dieses ein Weg, die Essigsäure in Alkohol zu verwandeln*).

Diese merkwürdige Kraft, Metamorphosen zu bewirken, ohne auf irgend eine Weise in Folge von eignen Verwandtschaften daran Theil zu nehmen, ist zu bewundern. Für den Augenblick ganz unbegreiflich, wird sie wohl mit der Zeit

---

*) Der Verfasser hat später im L'institut № 280. S. 152, diese Angabe zurückgenommen, mit dem Hinzufügen, dass sich alle übrigen bei einer neuen Reihe von Versuchen bestätigt hätten.

Phänomene veranlassen, welche das Geheimniss verrathen. Da die Metamorphosen auf Verwandtschaftsspielen beruhen, welche in Wirksamkeit gesetzt werden, und diese wieder von elektrochemischen Gegensätzen abhängen, so ist es wohl möglich, dass das Phänomen am Ende auf den so eifrig widersprochenen und verworfenen und überall so verborgenen, aber kräftig wirkenden elektrischen Relationen durch Contact beruhen möge.

A. De la Rive*) betrachtet jedoch, wie wir vorhin gesehen haben, diese Kraft aus einem andern Gesichtspunkte.

Ich führte im letzten Jahresb. S. 66 an, dass A. De la Rive gefunden habe, dass Platin, Gold, Silber u. s. w., wenn sie als einander entsprechende Leiter eines magnetoelektrischen Stroms durch verdünnte Schwefelsäure gebraucht werden, sich mit einem dunklen Pulver von Metall überziehen, wovon er damals die Ursache nicht angeben konnte. Er hat seitdem gefunden, dass dieses davon herrührt, dass, da der elektromagnetische Strom eigentlich nichts anderes ist, als ein unaufhörlicher und augenblicklicher Wechsel von elektrischen Strömen in entgegengesetzter Richtung, das Platin, Gold, Silber, u. s. w. von der einen Richtung oxydirt und von der andern reducirt werden; das Oxydirte ist von der Continuität des Metalls abgelöst und bleibt es auch nach der Reduction. Dass dies auf diese Weise zugehe, davon hat er sich durch folgenden Versuch überzeugt: Es wurde ein Eudiometerrohr mit

*) L'institut. pag. 1065.

verdünnter Schwefelsäure gefüllt und durch diese der hydroelektrische Strom mittelst eines feinen Platindrahts auf der einen Seite und mittelst einer breiten Platinscheibe auf der andern Seite geleitet. Als die Richtung des Stroms eine solche war, dass der Draht Wasserstoffgas entwickelte und die Scheibe Sauerstoffgas, so veranlasste die grosse Oberfläche dieser eine Absorption von Sauerstoff, der sich mit dem Platin verband, so dass, wenn das in dem Rohr angesammelte Gas verpufft wurde, Wasserstoffgas übrig blieb. Nun wurde der Strom umgekehrt, so dass der Draht Sauerstoffgas entwickelte und die Scheibe Wasserstoffgas; wenn sich jetzt wieder gleichviel Gas angesammelt hatte und dieses verpufft wurde, so blieb kein Ueberschuss, weil eben so viel Wasserstoffgas, wie der zuvor vorhandene Gasüberschuss, zur Reduction des auf der Platinscheibe gebildeten Oxyds verbraucht worden war. Daraus zieht De la Rive den Schluss, dass das Platin die Eigenschaft besitze, abwechselnd oxydirt und reducirt zu werden, und dass darin die Kraft bestehe, durch welche das Platin Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser verbindet, und die Verbrennung des Alkohols unterhält. Er fügt hinzu: "*ce n'est pas nécessaire de recourir à une force mysterieuse, telle que celle que Berzelius a admise sous le nom de force catalytique.*" Aber De la Rive hat vergessen, dass diese Kraft sich nicht blos auf die Vereinigung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas beschränkt, sondern sich noch weiter erstreckt, auf Fälle, die durch seine Erklärung nicht erklärt werden, denn Silber und Kupfer haben in viel höherem Grade die Eigenschaft,

Digitized by Google

welche er anführt, aber ihre katalytische Kraft ist, im Vergleich mit der des Platins, beinahe Null.

Isomorphismus.

Über den Isomorphismus und die Resultate, welche aus der Form abgeleitet werden können, in Rücksicht auf gleiche oder ungleiche Atom-Zusammensetzungen, sind Verhandlungen publicirt worden von Couërbe*), Johnston**), Brooke und Phillips***), die zwar lesenswerth sind, aber doch zu keinem bestimmten Resultat geführt haben, daher ich ihr Vorhandensein hier nur anzeige.

Specifische Wärme der Gase und Wärmeproduction durch Verbrennung.

Von Dulong, dessen frühen Verlust die Wissenschaft zu beklagen hat, sind Anmerkungen zu Versuchen hinterlassen worden, die er bei Lebzeiten für eine allgemeine Bekanntmachung noch nicht für reif genug hielt, die aber seine Freunde für wichtig genug hielten, um sie nicht für die Wissenschaft verloren gehen zu lassen. Einige derselben sind der französischen Academie der Wissenschaften mitgetheilt worden. Sie betreffen die Gesetze für die specifische Wärme der gasförmigen Körper, und die Quantität von Wärme, welche bei dem Verbrennen verschiedener Körper in Sauerstoffgas hervorgebracht wird.

Über die erstere hat man folgende Aufzeichnung gefunden****): 1. Zusammengesetzte Gase, gebildet aus gasförmigen Körpern, die durch die Verbindung keine Verminderung im Volum erlitten haben, d. h. die nach der Verbindung das

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII, 197.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 480, XII, 405.

***) Ibid. XI, 407.

****) Comptes rendus Sec. Sem. 1838. 604.

zusammengelegte Volum der Bestandtheile behalten, haben dieselbe specifische Wärme, wie einfache Gase. 2. Die Gase, welche nach der Verbindung der Bestandtheile ein geringeres Volum einnehmen, als diese vor der Verbindung, haben bei gleicher Verminderung des Volums dieselbe specifische Wärme; aber diese weicht dann von der der einfachen Bestandtheile ab.

In Betreff der bei der Verbrennung entwickelten Wärme *), so scheint Dulong darüber zahlreiche Versuche angestellt zu haben, welche er aufgezeichnet hat, nämlich über die Wärme, entwickelt bei der Verbrennung von

	Relative Zahlen für die Wärme im		
	Maxim.	Minim.	Mittelzhl.
1 Liter Wasserstoffgas 5 Versuche	3120	3075	3102.
1 Liter Kohlenwasserstoffgas (CH^4) 4 Versuche . .	9948	9317	9587.
1 Liter ölbildendes Gas (CH^2) 5 Versuche . . .	15576	15264	15338.
1 Liter Kohlenoxydgas 3 Versuche	3202	3069	3130.
Kohle, 1 Liter in Gasform entsprechend, 4 Versuche	8040	7540	7858.
Alkohol, 1 Liter in Gasform, 2 Versuche . . .	14441	14310	14375.
Terpenthinöl, 1 Liter in Gasform, 1 Versuch . .	70607.		
Äther, 1 Liter in Gasform, 2 Versuche	33968	32738	33254.
1 Liter Cyangas, 3 Versuche	12602	12080	12269.
1 Gramm Schwefel, 3 Versuche	2719	2452	2602.

*) Comptes rendus Sec. Sem. 1838. pag. 872.

Folgende einfache Körper entwickelten beim Verbrennen im Sauerstoffgas, für jedes Liter von verbrauchtem Sauerstoffgas, folgende Quantitäten von Wärme:

Eisen	2 Versuche	6281	6152	6216
Zinn	3 —	6790	6325	6508
Zinnoxydul . .	3 —	6611	6262	6405
Kupfer	3 —	3742	3503	3265
Kupferoxydul .	1 —	3130	—	—
Antimon	5 —	5875	5348	5552
Zink	3 —	7753	7378	7577
Kobalt	1 —	5721	—	—
Nickel	1 —	5333	—	—

Diese Resultate haben wahrscheinlich nicht alle die Genauigkeit, welche Dulong ihnen zu geben gewünscht hat, aber sie schwanken wahrscheinlich um die richtigen Zahlen. Dulong's Aufzeichnungen enthalten nicht seine Ansicht über die allgemeineren Schlüsse, zu welchen sie führen können. Inzwischen veranlassen sie doch verschiedene Betrachtungen; die erste derselben ist die, dass nicht ein und dieselbe Quantität Sauerstoffgas, welche verzehrt wird, mit verschiedenen Körpern dieselbe Menge von Wärme hervorbringt. Dasselbe Volum Sauerstoffgas, welches eine Quantität Wärme giebt, die der Mittelzahl 6204 mit Wasserstoffgas entspricht, giebt mit Kohle so viel Wärme, die der Mittelzahl 7858, und mit Schwefel nur so viel Wärme, die der Zahl 2499,5 entspricht. Die Übersicht zeigt im Übrigen zwischen den Metallen Abweichungen. Die verschiedenen positiv und negativ elektrischen Relationen zwischen den Oxyden zeigen keinen bestimmten Einfluss. Zink giebt weniger Wärme als Kohle, und

Antimon fast eben so viel, wie Kobalt und Nickel. Dass der Verwandtschaftsgrad zwischen den brennbaren Körpern und Sauerstoff, bei der Temperatur in der die Verbrennung geschieht, auf die Hervorbringung einer grösseren Menge von Wärme Einfluss hat, ist deutlich zu ersehen, denn in dieser Tabelle zeigt sich, dass die Kohle am meisten giebt, dann Zink, Zinn, Eisen, Wasserstoff, Antimon, Kobalt, Nickel, Kupfer, Schwefel. Wenn aber die Wärmeentwickelung proportional damit ist, so kann, ohne Maass für die relativen Grade der Verwandtschaft, daraus nichts geschlossen werden. — Sie scheint dabei auszuweisen, dass die ungleichen elektrischen Gegensätze der brennbaren Körper gegen den Sauerstoff, nicht aus den ungleichen elektrischen Relationen ihrer Oxyde nach der Verbrennung gemessen werden können.

Dagegen zeigt sich bei Betrachtung der Wärme-Quantitäten, die entwickelt werden, wenn Kohlenoxydgas *), Zinnoxydul und Kupferoxydul verbrannt werden, dass das hinzugekommene zweite Atom Sauerstoff mit diesen dieselbe Quantität von Wärme entwickelt, wie das erste. Dieses Resultat hatte Dulong bereits mündlich im Gespräch über seine Versuche ausgesprochen.

Bei Vergleichung dieser Versuche ergiebt sich noch ein anderer merkwürdiger Umstand. Wenn es durch dieselben als bekannt anzunehmen ist, welche relative Wärmequantitäten von einem bestimmten Volum Wasserstoff und Kohlenstoff in

---

*) Dieses weicht jedoch sehr ab, denn die Wärmeentwickelung der Kohle würde nach Versuchen mit Kohlenoxydgas nur mit 6260 repräsentirt werden, was $\frac{1}{5}$ zu wenig ist.

Digitized by Google

Gasform entwickelt werden, und diese mit dem verglichen werden, was ein gleiches Volum von ihren Verbindungen unter sich entwickelt hat, so zeigen sich folgende Verhältnisse:

1 Volum (1 Liter) CH^4, welches aus 2 Volumen Wasserstoff und ½ Volum Kohlenstoff ausgemacht wird, hat nach Mittelzahlen 9587 Wärme entwickelt, 2 Volumen Wasserstoff entwickeln 6204 und ½ Volum Kohlenstoff 3929, zusammen also 10,133. Vergleicht man die Summe der Minimumzahlen der einfachen Gase, = 9808, mit dem Maximum des zusammengesetzten, = 9948, so ergiebt sich, dass die Abweichung ein Beobachtungsfehler sein kann, besonders da es fast unmöglich ist, dieses Gas absolut rein zu bekommen.

Ölbildendes Gas, welches 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Kohlenstoff enthält, gab 14375 Wärme, die einfachen Gase desselben würden 14062 entwickelt haben.

1 Volum Alkohol hat 14375 Wärme entwickelt, es enthält 3 Volumen Wasserstoff, 1 Vol. Kohlengas und ½ Vol. Sauerstoffgas. Wenn ½ Volum Sauerstoff und 1 Vol. Wasserstoff einander sich wegnehmen, so wird der Rest eben so viel Wärme geben, wie ölbildendes Gas.

1 Volum Terpenthinöl besteht aus 8 Volumen Wasserstoff und 5 Vol. Kohlenstoff, die im Mittel zusammen 64106 Wärme entwickeln würden. Der Versuch gab 70607. Es ist leicht einzusehen, dass wenn man in Betracht zieht, wie schwierig es ist, genau 1 Liter Gas vom Öl anzuwenden, auch diese Bestimmung darlegen kann, dass die Bestandtheile in der Verbindung dieselbe Menge

von Wärme entwickeln, wie im unverbundenen Zustande.

Diese Ansichten weisen hinreichend aus, wie viele und wichtige Resultate aus dieser Untersuchung hervorgegangen sein würden, wenn sie Dulong hätte vollenden können.

Verbrennung von Sauerstoff und Salzbildern in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Die im Jahresbericht 1836 S. 77 erwähnten, von Kemp angestellten Versuche, Sauerstoffgas, Chlorgas u. s. w. in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas mit Flamme verbrennen zu lassen, sind von Hess *) mit denselben Resultaten wiederholt worden, die Kemp angegeben hat. Hess bemerkt, dass die Flamme von Sauerstoffgas in Wasserstoffgas immer grün sei. Aber diese Farbe sieht man auch nicht selten an der Wasserstoffgasflamme in atmosphärischer Luft. Waldie **) hat ebenfalls, wie es scheint, unbekannt mit Kemp's Versuchen, ähnliche Versuche angestellt und dabei ganz interessante Beschreibungen von den Formveränderungen der Flamme unter ungleichen Umständen geliefert.

Wirkung der Metallgewebe auf die Entzündung explodirender Gasgemische.

Bischof ***) hat über das Vermögen der Metallgewebe, die Fortsetzung der Explosion entzündlicher Gasgemische zu unterbrechen, aufklärende Untersuchungen angestellt. Das Resultat dieser Versuche lässt sich in Folgendem zusammenfassen:

Kein Netz von Metalldrähten hat das Vermögen, die Verbrennung von Knallgas zu unterbrechen, wenn dieses in einem schnelleren Strom von

*) Journ. für pract. Chemie XIII, 516.

**) Das. XV, 223.

***) Das. XIV, 129.

der angezündeten Seite nach der entgegengesetzten strömt. Ein $4\frac{1}{2}$ Zoll langer Bündel von Metalldrähten, der auf $\frac{1}{100}$ Quadratzoll Durchschnittsfläche 130 Drähte enthält, worin jeder offene Kanal zwischen den der Länge nach zusammengelegten Drähten nicht mehr als $\frac{8}{100,000}$ Quadratzoll Durchschnitt hat, lässt einen solchen Strom durch sich hindurchgehen, wenn man aber die Anzahl der Drähte auf 140 vermehrt und die Fläche der Kanäle also von 8 auf $\frac{7}{100,000}$ Quadratzoll vermindert, so kann die Explosion nicht hindurch gehen. In dem Knallgasgebläse wird die Sicherheit in dem Grade vermehrt, als der Drahtbündel der Öffnung, an welcher das Gas angezündet wird und brennt, näher liegt. Bischof zieht daraus den Schluss, dass Abkühlung nicht die wirkende Ursache der Unterbrechung der Explosion sei. Dieser Schluss scheint jedoch nicht recht klar aus den Versuchen zu folgen. Den Schluss der Arbeit machen verschiedene Betrachtungen über Davy's Sicherheitslampe aus; nach Bischof's Ansicht erfüllt dieselbe in den gewöhnlichen Fällen ihren Zweck, jedoch können Umstände eintreten, unter denen er verfehlt wird.

Ursache der ungleichen Farbe verschiedener Körper bei ungleichen Temperaturen.

Schönbein*) hat eine Erklärung von der Farbenveränderung versucht, welche gewisse Körper durch Temperaturwechsel erleiden, z. B. Quecksilberoxyd und salpetrigsaures Gas, die bei gewöhnlicher Temperatur roth sind, aber beim Erhitzen bis ins schwarze übergehen; Zinnoxyd und Zinkoxyd, die in höherer Temperatur gelb werden; gelbe Lösungen von Eisenoxydsalzen, die

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 263.

Digitized by Google

dunkelroth werden; eine rothe etwas concentrirte Kobaltlösung, welche blau wird u. s. w., welche alle, wenn die Temperatur fällt, die frühere Farbe wieder erhalten. Schönbein hält es für wahrscheinlich, dass, da z. B. das Quecksilberoxydul schwarz und die basischen Eisenoxydsalze dunkelroth sind, bei dem Erhitzen des Quecksilberoxyds Oxydul entstehe, welches den Sauerstoff in inniger Vermischung zurückhalte, bis er sich beim Erkalten mit dem Oxydul wieder zu Oxyd verbinde, und dass bei den Eisenoxydsalzen ein basisches Salz und freie Säure gebildet werde. Um diese Meinungen durch ein Factum zu unterstützen, führt Schönbein folgenden Versuch an: Wenn man in ein U förmiges Glasrohr eine Lösung von Chlorkobalt, die in der Wärme blau wird, giesst, und den einen Schenkel erhitzt, so dass die Flüssigkeit darin blau wird, so entsteht ein elektrischer Strom, der auf einen sehr empfindlichen elektromagnetischen Condensator bemerkbar wird, wenn man den Platindraht von dem einen Ende des Condensators mit der blau gewordenen, und den anderen mit der noch rothen Flüssigkeit in Verbindung setzt. Dieses findet statt mit Lösungen von sauren Eisenoxydsalzen und mit gefärbten Gemischen von salpetriger Säure mit anderen Säuren, aber nicht mit einfarbigen, auf gleiche Weise behandelten Lösungen. Der Versuch ist interessant, erklärt er aber wohl, was er erklären soll, nämlich warum sublimirtes Chlorkobalt blau ist in der Wärme und roth bei gewöhnlicher Lufttemperatur? weshalb Zinkoxyd und Zinnoxyd in der Wärme gelb und bei gewöhnlicher Lufttemperatur weiss sind? warum

Digitized by Google

ein durch Eisenoxyd dunkelgelb gefärbtes Glas beim Erhitzen bis zur Undurchsichtigkeit braunroth wird? warum der Schwefel gelb und bei einer anderen Temperatur fast schwarzbraun ist? u. s. w. Denn die Erklärung, dass bei einer höheren Temperatur neugebildete Verbindungsgrade, die bei einer niedrigeren Temperatur nicht existiren, die Ursache seien, wird wenigstens jetzt noch nicht durch die Erfahrung unterstützt. Liegt die geringste Unwahrscheinlichkeit darin, dass gewisse Körper die Eigenthümlichkeit besitzen können, bei sehr verschiedenen Temperaturen alles oder kein Licht, oder Strahlen von einer Farbe bei einer Temperatur, und von einer andern Farbe bei einer anderen Temperatur zu reflectiren oder durchzulassen? Es ist ja unmöglich zu erklären, warum ein Körper die Farbe hat, die er besitzt. Versuche, auch das zu erklären, was gegenwärtig nicht erklärt werden kann, haben von jeher die Geschichte der Wissenschaft mit tausenden von Ungereimtheiten erfüllt.

Versuch einer elektrochemischen Theorie.

L. Gmelin hat unter dem Titel "*Versuch einer elektrochemischen Theorie*" *) eine chemische Theorie der hydroelektrischen Erscheinungen aufgestellt. Das Chemische in dieser Theorie ist folgendes: Es giebt 2 Elektricitäten, die Verwandtschaft zu einander haben und durch deren Vereinigung Wärme entsteht. Die wägbaren Körper besitzen Verwandtschaft sowohl unter sich, als auch zu den Elektricitäten. Ein jeder einfache wägbare Körper enthält eine grosse Menge

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 1.

positiver und negativer Elektricität chemisch gebunden. Die sogenannten elektronegativen Körper, z. B. Sauerstoff und Salzbilder enthalten positive Elektricität in chemischer Verbindung, die elektropositiven dagegen negative Elektricität. Wenn sich elektropositive Körper mit elektronegativen verbinden, so geschieht dies durch die wechselseitigen Verwandtschaften sowohl der wägbaren Körper als auch der Elektricitäten, wobei z. B., wenn Sauerstoff und Wasserstoff sich verbinden, das Wasser aus den wägbaren Körpern und das Feuer aus den Elektricitäten entsteht.

Wenn sich Zink auf Kosten des Wassers oxydirt und Wasserstoff frei wird, so wechselt das Zink seine — E. gegen den Sauerstoff des Wassers, wobei denn das entwickelte Wasserstoffgas aus Wasserstoff und negativer Elektricität besteht. Wenn in dem hydroelektrischen Paare das Wasser zersetzt wird, auf die Weise, dass der Sauerstoff von dem Zink gebunden und der Wasserstoff auf dem Kupfer entwickelt wird, so kommt dieses davon her, dass die Verwandschaft des Zinks zum Sauerstoff alle Wasseratome in dem Abstande zwischen beiden Metallen auf die Weise wendet, dass der Sauerstoff an das Zink und der Wasserstoff an das Kupfer zu liegen kommt, nach folgendem Schema: *Z oh oh oh oh K*; die Folge davon ist, dass der durch die Oxydation des Zinks freigewordene Wasserstoff den Wasserstoff aus dem nächsten Wasseratom austreibt und dieses geht die ganze Reihe durch bis zum Kupfer, wo der Wasserstoff frei wird, und wenn das Zink durch die leitende Verbindung mit dem Kupfer die negative Elektricität zu diesem sendet, so be-

Digitized by Google

kommt der Wasserstoff sie da, und wird nun auf dem Kupfer in Freiheit gesetzt. Der Verfasser dieser Theorie hat vergessen, die Ursache anzugeben, warum der bei dem Zink freigewordene Wasserstoff den Sauerstoff von einer andern Portion Wasser aufnimmt und den Wasserstoff von diesem frei macht, welcher in seiner Reihe neues Wasser zersetzt, bis der letzte nur auf das Kupfer mit — E. stösst und weggeht. Dieses kann aus der chemischen Verwandtschaft nicht erklärt werden. Nichts geschieht ohne Ursache, wir müssen wissen, warum sich die Wasserstoffatome auf diese Weise einander austreiben. Man sieht leicht ein, dass es, wenn die als Lockspeise zum Kupfer geschickte — E. einen Antheil daran hat, mit der ganzen Theorie,. die zuletzt auf rein chemischer Verwandtschaft ruht, ein Ende hat. Wir haben ausserdem 2 Elektricitäten, aber in dieser Erklärung der Zersetzung des Wassers durch das hydroelektrische Paar spielt nur die negative eine Rolle. Nachdem nun dieses vor sich gegangen ist, liegen die Wasseratome unrichtig, mit dem Wasserstoff gegen das Zink und mit dem Sauerstoff gegen das Kupfer, sie müssen darum eine halbe Umdrehung machen, wobei die Sauerstoff- und die Wasserstoffatome "grosse Chaine mit einander machen, wie in einer Française" (dies ist des Verfassers eigne Vergleichung), indem die Wasserstoffatome in einer wellenförmigen Linie zu dem Kupfer und die Sauerstoffatome in einer ähnlichen Linie zu dem Zink wandern. Ich setze die weitere Entwickelung der auf eine solche Basis gegründeten Theorie nicht fort, die durch die Versuche, welche die Theorie der sogenannten Con-

tacts-Elektricität begründen, im Fall diese, wie bis jetzt alles anzudeuten scheint, das Übergewicht behält, durchaus unhaltbar ist. Möge der ausgezeichnete Verfasser mir erlauben, mich so unumwunden über seine Speculation auszusprechen.

Gesetz für fixe elektrolytische Actionen.

Der von Faraday entdeckte Umstand, dass ein und derselbe elektrische Strom (oder der Grösse nach gleiche elektrische Ströme), welcher ungleich zusammengesetzte Körper zersetzt, stets eine gleiche Anzahl von Atomen von Wasserstoff, Blei, u. s. w., aus Wasser, Chlorblei, u. s. w., abscheidet (vergl. Jahresb. 1836 S. 36, und die Anmerkungen, die ich in Betreff der Ableitung eines allgemeinen Gesetzes aus den bis dahin bekannt gewordenen wenigen Thatsachen, deren Anzahl sich später nicht mehr vergrössert hat, angeführt habe), ist als ein allgemein gültiges Gesetz betrachtet und das Gesetz für fixe elektrolytische Actionen genannt worden. Einige von denen, welche die chemische Wirkung als das *Primum movens* bei den hydroelektrischen Erscheinungen betrachten, haben davon einen Beweis gegen die Contacts-Theorie hergenommen, indem sie behaupten, dass es nicht auch für elektrische Ströme gelten würde, die unter andern Umständen erregt werden. Dadurch veranlasst, hat Poggendorff*) das Verhalten mit den magnetoelektrischen Strömen untersucht und gefunden, dass es auch da stattfindet, gleichwie in den hyroelektrischen, und er zieht daraus den Schluss, "dass das Gesetz für fixe elektrolytische Actionen nicht ausschliess-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 643.

lich von den hydroelektrischen Strömen befolgt wird, und dass dem zufolge dieses Gesetz, wie wichtig es auch im Übrigen sein mag, ohne Bedeutung bei Entscheidung der Frage über die Erregung der hydroelektrischen Erscheinungen sei.

Specifisches Gewicht verschiedener fester und flüssiger Körper in Gasform.

Bineau[1]) hat das specif. Gewicht verschiedener Körper in Gasform untersucht. Diese specif. Gewichte sind theils durch Versuche nach Dumas's Methode, theils durch Rechnung nach anderen Versuchen bestimmt worden. Folgende sind die Resultate:

	Gefunden	Berechnet	Condensirt
Wasserhaltige Ameisensäure[2])	1,50	1,593	von 5 einfachen Vol. zu 2.
Selenwasserstoffgas[3])	—	2,795	— 3 — — — 2.
Tellurwasserstoffgas	—	4,489	— 3 — — — 3.
Festes Chlorcyan[4])	6,35	6,3897	— 9 — — — 2.
Bromcyan[5])	—	3,607	— 3 — — — 2.

1) Annal. de Ch. et Phys. LXVIII, 416.

2) 1 Volum Ameisensäuregas und 1 Volum Wassergas, verbunden zu 2 Vol. wasserhaltiger Ameisensäure.

3) Bei diesem und dem folgenden ist nur durch den Versuch bestimmt, dass ihr Volum mit dem des Wasserstoffs gleich ist. Das Übrige ist aus dem Atomgewicht des Selens und des Tellurs berechnet.

4) Die Condensation dieses Gases ist merkwürdig, denn es enthält, wenn anders die Wägung richtig ist, auf jedes Volum $1\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas. Das hiermit isomerische gasförmige Chlorcyan hat nur $\frac{1}{3}$ so grosses specif. Gewicht, und besteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas, oder aus 1 Vol. von jedem ohne Verdichtung.

5) Bineau bemerkt, dass es bei + 15° nicht in Gas verwandelt werden könne, sondern über + 40° dazu bedürfe. Das specif. Gewicht ist aus dem Versuche berechnet, dass das Gas bei dem Verbrennen ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäuregas liefert und also sein halbes Volum Kohlenstoff in Gasform enthält.

Digitized by Google

	Gefunden	Berechnet	Condensirt
Chromsuperchlorid und Chromsäure [1]	5,5	5,480	von 15 einfachen Vol. zu 6.
Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoff [2]	—	2,769	— 6 — — — 4.
Phosphorwasserstoff mit Bromwasserstoff	—	1,906	— 6 — — — 4.
Wasserfreies kohlensaures Ammoniak [3]	—	0,902	— 11 — — — 6.
Ammonium-Sulfhydrat [4] . .	—	0,884	— 14 — — — 8.
Ammonium-Tellurhydrat [5] .	—	1,324	— 14 — — — 8.
Salmiak	0,89	0,92	— 12 — — — 8.

Metalloïde, ihre Oxyde und Säuren. Schwefelphosphor.

Levol [5] hat den flüssigen Schwefelphosphor untersucht und es wahrscheinlich gemacht, dass er seine flüssige Eigenschaft einer Portion von eingemischtem Wasserstoffbisulfuret verdankt, worin der Schwefelphosphor sich aufgelöst befindet; denn ein solcher flüssiger Schwefelphosphor entsteht aus einem festen, wenn man in das Wasser, worin er verwahrt wird, einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Die Bildung dieses Körpers

---

1) Wir kommen darauf weiter unten wieder zurück.

2) Es besteht aus gleichen Volumen von beiden ohne Condensation; so wie auch das folgende. Bineau behauptet, dass es eine entsprechende Verbindung mit Salzsäure gebe, die aber gasförmig und deshalb der Beobachtung entgangen sei. Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung hat er nicht angegeben.

3) Es wurde aus dem Volum Kohlensäuregas und Ammoniakgas berechnet, die von einem bestimmten Volum des Gases von dem Salze erhalten wurden. Es besteht aus 1 Volum Kohlensäure und 2 Vol. Ammoniak ohne Condensation.

4) Es wird aus gleichen Volumen Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas ohne Condensation gebildet.

5) Ann. de Chimie et de Phys. LXVII. pag. 332.

ist ausserdem aus der beständigen Oxydation des Phosphors in Wasser leicht erklärlich. Aus dem Wasser geht beim Erhitzen bis zu + 80° ein wenig Wasserstoff weg, worauf die Verbindung erstarrt, aber wieder flüssig wird, wenn sie unter dem Wasser gerieben wird. Auch der flüssige Schwefelwasserstoff macht den festen Schwefelphosphor flüssig, wenn man ihn damit mischt. Eine leichte und entscheidende Probe war, dass dem Wasser, worin der flüssige Schwefelphosphor aufbewahrt wurde, ein wenig Alkali zugesetzt wurde, welches bekanntlich den Schwefelwasserstoff sogleich aus dem flüssigen Schwefelwasserstoff auszieht, wodurch er augenblicklich erstarrte. Levol's Untersuchung deutet auf die Ursache, warum man bei der Bestimmung der Proportionen, nach welchen der flüssige Schwefelphosphor zusammengesetzt ist, so ungleiche Resultate erhalten hat.

Krystallisirter Chlorschwefel.

Millon*) giebt an, dass wenn man in Chlorschwefel, nachdem er mit Chlor bereits gesättigt zu sein scheint, noch lange das letztere einzuleiten fortfährt, eine krystallisirte Verbindung von Chlor mit Schwefel anschiesse, die mehr Chlor enthalte. Sie riecht stark nach Chlorschwefel, ist flüssig, und verdunstet unter Bildung weisser Dämpfe. Im Wasser bewirkt sie das Geräusch wie ein eingetauchtes glühendes Eisen, sie wird aufgelöst und lässt dabei sehr wenig Schwefel zurück. Es ist zu bedauern, dass Millon nicht untersucht hat, welche von den Säuren des Schwefels dabei in dem Wasser gebildelt wird. Vom

*) Comptes rendus 1. Sem. 1838. pag. 207.

Chlorschwefel im Minimo wird sie aufgelöst mit rother Farbe.

Verbindungen von Schwefelsäure mit Schwefelchlorid im Maximo.

Regnault*) hat gefunden, dass, wenn ein Gemisch von ölbildendem Gas und schwefligsaurem Gas in Chlorgas geleitet wird, sich Elaylchlorür bildet und eine Verbindung von schwefliger Säure mit Chlor, deren Zusammensetzung $= \ddot{S}Cl$ ist, und welche er auf den Grund, dass darin ein Atom Sauerstoff durch ein Aequivalent Chlor ersetzt sei, Acide chlorosulfurique nennt. Im Wasser löst sie sich zu einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure auf.

Aus schwefliger Säure und Chlorgas, ohne ölbildendes Gas, konnte sie nicht hervorgebracht werden, weder direct, noch unter dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts**), auch nicht durch katalytische Einwirkung von erhitztem Glaspulver oder Platinschwamm. Die Vorschrift zur Bereitung des gemischten Gases ist, dass man 1 Theil möglichst concentrirten Alkohols mit 6 Th. Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. vermischt. Dann bildet sich, besonders gegen das Ende, neben dem ölbildenden Gase schwefligsaures Gas,

---

*) Comptes rendus 2. Sem. pag. 895, und ausführlich in Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 170.

**) Zufolge einer späteren Angabe von R. soll sie jedoch entstehen, wenn man ein Gemisch der beiden wasserfreien Gase in sehr durchsichtigen Flaschen 3 Wochen lang vom Morgen bis zum Abend von der Sonne bestrahlen lässt. Die Ursache des angegebenen negativen Resultats lag darin, dass er die Langsamkeit der Operation nicht ahnete. Ich darf also hoffen, über die noch nicht beschriebenen Eigenschaften dieses neuen Körpers in isolirtem Zustande in Zukunft berichten zu können.

Digitized by Google

und in demselben Verhältniss wird auch das mit dem Chlorgas condensirte Product reicher an der neuen Verbindung, die also von Anfang bis zu Ende von verschiedener Mischung ist.

Das gemischte Product ist ein höchst leichtflüssiges Liquidum, von stechendem und erstickendem Geruch, worin der des Chlors vorherrscht, wenn dieses im Überschuss vorhanden war, im umgekehrten Fall herrscht der der schwefligen Säure vor. Die beiden Verbindungen, nämlich Elaylchlorür und der neue Körper, konnten nicht richtig von einander geschieden werden, weil sie beinahe gleich flüchtig sind; der neue Körper kocht nämlich bei $+75^0$ und in seinem Gas verdunsten die Dämpfe des Chlorürs in Menge, und die Schwefelsäure-Verbindung wird durch alle Reagentien, durch Wasser, Weinalkohol, Holzalkohol und Äther, zersetzt. Mit Wasser entstehen Schwefelsäure und Salzsäure, mit Weinalkohol, worin jeder eingebrachte Tropfen ein Brausen veranlasst, wie ein glühendes Eisen, entstehen zweifach schwefelsaures Aethyloxyd, wahrscheinlich ein wenig Aethylchlorür und viel Salzsäure, von Holzalkohol zweifach schwefelsaures Methyloxyd und Salzsäure. Äther wirkt langsam darauf, und gasförmiges Methyloxyd gar nicht. Das Gemisch kann über wasserfreie alkalische Erden unverändert abdestillirt werden, aber sie werden glühend, wenn man sie in das Gas davon wirft.

Wasser allein, oder mit kaustischem Kali versetzt, scheidet das Elaylchlorür ab, und löst den neuen Körper zu einem Gemisch von Schwefelsäure und Salzsäure auf, durch deren Bestimmung den relativen Quantitäten nach die Zusammen-

Digitized by Google

setzung der neuen Verbindung genügend ausgemittelt werden konnte.

Es ist klar, dass dieser Körper zu derselben Klasse von Verbindungen gehört, wie die gemeinschaftlichen Verbindungen des Chroms, Wolframs, Molybdäns, Benzoyls, der Kohle u. s. w. mit Sauerstoff und Chlor, und dass er absolut dieselbe Verbindungsformel, wie diese, hat, nämlich $SCl^5 + 2\ddot{S}$. Regnault fand sein specif. Gewicht in Gasform = 4,703. Dieser Versuch wurde so angestellt, dass er 0,823 Gr. von der gemischten Flüssigkeit, die 0,239 Elaylchlorür und 0,584 von der neuen Verbindung enthielt, nach Gay-Lussac's Methode in Gas verwandelte, worauf das Volum des Gases bei + 96°,5 und 0″,760 Druck 215 Kubikcentimeter betrug. Wird nun das bekannte Gewicht und Volum des Elaylgases abgezogen, so bekommt man das der neuen Verbindung. Die Bestimmung der Quantität des Elaylchlorürs geschah durch einen Verbrennungsversuch mit Kupferoxyd, wobei der Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff die Menge des Elayls auswies, die durch das Gewicht des Elaylchlorürs, welches durch eine Lösung von Kali in Wasser abgeschieden, controlirt wurde.

1 Volum schweflige Säure	½ Vol. Schwefel	= 1,1090
	1 Vol. Sauerstoff	= 1,1026
1 Volum Chlorgas	— — —	= 2,4405
		4,6521

In Rücksicht auf die relativen Volumina von Säure und Superchlorid, woraus die Verbindung besteht, lässt sich voraussehen, dass sie aus gleichen Volumen von jedem bestehe, denn die Schwefelsäure, welche in Gasform aus 1 Vol.

Digitized by Google

Schwefel und 3 Vol. Sauerstoff, verdichtet zu 2 Vol., besteht, hat in Gasform ein specif. Gewicht von 2,7629, und wenn das Chlorür dieselben Gesetze für die Verdichtung in Volumen befolgt, wie der Sauerstoff, wovon wir in den specif. Gewichten vom Arseniksuperchlorür, Chlorbor und Chlortitan Beweise haben, so besteht das Schwefelsuperchlorid aus:

1 Vol. Schwefelgas	=	2,2180
6 Vol. Chlorgas	=	14,6430

$$\text{Condensirt zu 4 Vol. Superchlorid} = \frac{16,8610}{4} = 4,21525.$$

Man hat dann:

2 Vol. Schwefelsäure	=	5,5258
2 Vol. Superchlorid	=	8,4305

$$\text{Condensirt zu 3 Volumen} \quad — \quad = \frac{13,9563}{3} = 4,6521.$$

Ganz dasselbe scheint der Fall zu sein mit dem Gas vom Chromsuperchlorid, welches nach Walter's*) Versuchen 5,9 und nach Bineau's**) Versuchen 5,5 wiegt. Aus $\frac{1}{2}$ Vol. Chrom, 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Chlorgas, die sich, wie wir es bei der Schwefelverbindung gesehen haben, zu 1 Vol. verdichtet haben, berechnet, wiegt es 5,48.

Eine analoge Verbindung ist schon einige Zeit vor der obigen von H. Rose***) entdeckt worden. Diese Verbindung besteht jedoch aus $SCl^3 + 5\ddot{S}$. Wenn man den Chlorschwefel im Minimo SCl, sich bei einer Temperatur unter 0° mit den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure sättigen lässt, so absorbirt 1 Atom Chlorschwefel $2\frac{1}{2}$ Atome

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 159.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 427.

***) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 291.

Schwefelsäure, was von letzterer mehr hinzukommt, setzt sich in krystallinischer Form wieder ab. Der Chlorschwefel bekommt anfangs eine bräunliche Farbe, wird aber nachher wieder gelb.

Wie diese Verbindung betrachtet werden muss, ist schwierig zu entscheiden. Wahrscheinlich ist sie nur eine gesättigte Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in Chlorschwefel. Steigt die Temperatur einige Grade über 0°, so beginnt eine chemische Einwirkung zwischen den Bestandtheilen, wobei sich der Schwefel zu schwefliger Säure oxydirt, die gasförmig weggeht, und dies geschieht bei + 10° schon mit einer Heftigkeit, die dem Kochen gleicht. Dabei geht kein anderes flüchtiges Product fort. Erhitzt man nach Beendigung dieser Gasentwickelung die Flüssigkeit, bis alle schweflige Säure abgeschieden worden ist, so kann die Temperatur darauf bis zu + 145° erhöht werden, ohne dass sich die Masse verändert; dann aber kommt sie ins Kochen, und behält diesen Siedepunkt, während bis auf den letzten Tropfen unverändert ein ölartiger Körper übergeht, der im Ansehen der concentrirten Schwefelsäure gleicht.

Enthielt die Verbindung Chlorschwefel, der nicht völlig mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt worden war, so destillirt dieser, nachdem die schweflige Säure weggegangen ist, schon bei + 40° ab. Enthielt dagegen die Verbindung überschüssige Schwefelsäure, so geht diese statt dessen weg, aber sie ist nicht eher völlig abgeschieden, als bis die Masse ungefähr eine Temperatur von + 100° bekommen hat, und mit der Schwefelsäure geht eine Portion von der neugebildeten

Digitized by Google

Verbindung über, die damit vielleicht chemisch verbunden ist.

Das Destillat bei + 145° ist eine dickflüssige, ölartige Flüssigkeit, die in der Luft raucht, wiewohl schwächer, als wasserfreie Schwefelsäure; sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der nichts von dem der schwefligen Säure hat. Bei + 16° ist ihr specif. Gew. = 1,818. Von Wasser wird sie vollkommen aufgelöst, wiewohl etwas langsam, und das Wasser enthält dann nichts anderes, als Salzsäure und wasserhaltige Schwefelsäure. Sie absorbirt Ammoniakgas, unter starker Erhitzung, verwandelt sich damit in eine trockne, weisse Masse, die sich in Wasser auflöst, welches dann auf 1 Atom Chlorammonium 2 Atome wasserfreies schwefelsaures Ammoniak aufgelöst enthält, (dieses von H. Rose entdeckte neue Salz wurde schon im Jahrsb. 1836, S. 163 angeführt) und daher mit Silbersalzen, aber nicht mit Strontiansalzen, einen Niederschlag giebt.

Zufolge der Analyse enthält der neue Körper:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Chlor . .	31,78	31,22	6	32,91
Schwefel	30,27	30,42	6	29,91
Sauerstoff	37,95	38,36	15	37,18.

$= SCl^3 + 5SO^3$. Diese Zusammensetzung ist wichtig für die Bestimmung des Gesichtspunktes, aus welchem diese Verbindungen von Oxyden mit Chloriden betrachtet werden müssen. Allerdings kann die Frage schon als gelöst betrachtet werden durch die Existenz der Verbindungen der basischen Chlormetalle mit Oxyden in mehreren Verhältnissen, so wie der der Chromverbindung mit Chlor und Sauerstoff durch die Substitution

des Chromsuperchlorids mittelst Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Ammonium u. s. w. Aber nach der französischen Substitutionstheorie betrachtet man mehrere dieser Verbindungen als eine Art eigenthümlicher Säuren, in welchen 1 Atom Sauerstoff durch 1 Äquivalent Chlor ersetzt worden ist. Dies kann nicht mit mehr als mit einer Verbindung zwischen Oxyden und Chloriden stattfinden. Giebt es mehrere, so beweisen sie, dass die Ansicht nicht die Probe besteht. Also wenn 1 Atom SCl^5 mit 2 und mit 5 Atomen $\dddot{S}$ (und sicher lernen wir in Zukunft noch mehrere kennen) verbunden werden kann, so ist die Frage auch für den Schwefel entschieden.

Rose fand das specif. Gewicht des neuen Körpers in Gasform bei 5 Versuchen *) = 4,44; 4,585; 4,465; 4,329; 4,586; wovon die Mittelzahl = 4,481 ist. Er besteht aus:

5 Volumen Schwefelsäure	=	13,8125
2 Vol. Schwefelsuperchlorid	=	8,4305
Condensirt zu 5 Volumen	=	$\frac{22,2430}{5}$ = 4,4486.

Der Versuch ist der Theorie so nahe gekommen, als man erwarten kann. Er zeigt, dass das Volumen dieser Verbindung gleich gross ist mit dem Volumen der darin enthaltenen Schwefelsäure, während dagegen die, welche 2 Atome Schwefelsäure enthält, $1\frac{1}{2}$ Mal das Volum der Schwefelsäure hat.

Verbindungen von wasserfreier Schwefelsäure mit elektronegativen Chloriden.

Rose hat ferner gefunden, dass wasserfreie Schwefelsäure sich mit Chlorphosphor, Chlorselen und Chlorzinn verbindet, und dass diese Veranlassung zur Bildung anderer Verbindungen geben.

*) Privatim mitgetheilte Angabe.

Digitized by Google

Wird Phosphorsuperchlorür den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt, so löst es sehr viel Schwefelsäure auf und bildet damit eine flüssige Verbindung, aus der sich der Überschuss von Säure in fester Form absetzt. Wird diese flüssige Verbindung destillirt, so giebt sie schwefligsaures Gas, aber weit weniger als die vorhin beschriebene, und darauf kommt ungefähr bei + 50° wasserfreie Schwefelsäure, die bei dieser Temperatur sich zu entwickeln lange fortfährt, so dass man am besten verfährt, wenn man sie einen ganzen Tag in einer Temperatur von + 50° verweilen lässt, um den Überschuss von Schwefelsäure davon zu entfernen. Darauf wird die Temperatur erhöht, bei + 137° kommt sie ins Kochen, aber der Kochpunkt steigt beständig und kann sich am Ende auf + 160° oder + 165° erhöhen. Das, was nicht überdestillirt, hat eine ungleiche Beschaffenheit, je nachdem die Destillation lange fortgesetzt worden war. Es bildet entweder ein syrupdickes Liquidum oder einen trocknen Firniss, die jedoch sowohl Schwefel als auch Phosphor, Chlor und Sauerstoff, aber in ungleichen Verhältnissen, enthalten. Die Ursache davon ist, dass diese Verbindungen auf schwachen Verwandtschaften beruhen und sich daher leicht in variirenden Verhältnissen hervorbringen lassen.

Das Destillat gleicht im Ansehen der eben beschriebenen Verbindung. Es löst sich viel schneller im Wasser, und die Flüssigkeit enthält Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aber niemals phosphorige Säure, ein Beweis, dass das Phosphorsuperchlorür darin vollkommen in Superchlorid, PCl^5, verwandelt worden ist. Die Phos-

phorsäure darin giebt, nach Ausfällung des Chlors mit Silbersalz und Neutralisation der Flüssigkeit, einen gelben Niederschlag mit Silbersalz, während dagegen der nach der Destillation zurückbleibende firnissähnliche Körper einen weissen Niederschlag damit giebt und also Phosphorsäure enthält.

Bei der Analyse variirte das Resultat sehr, der Chlorgehalt z. B. war in 5 Versuchen 38,41; 49,51; 58,91; 52,09; 51,36. Bei der Zusammenstellung der Resultate zeigte es sich, dass die Verbindung auf keinen Fall als eine Verbindung von PCl^5 mit einer gewissen Anzahl von Atomen wasserfreier Schwefelsäure betrachtet werden kann, weil bei der Voraussetzung einer so beschaffenen Zusammensetzung die Analyse stets grosse Verluste gegeben hätte. Dagegen stimmt das Resultat mit der Idee überein, dass $SCl^3 + 5\dddot{S}$ mit einer analogen Verbindung von Phosphorsuperchlorid mit Phosphorsäure, aber in variirenden Verhältnissen, darin verbunden gewesen sei, entweder zu $PCl^5 + 2PO^5$ oder in den meisten Fällen zu 1 Atom von jedem.

Zwischen den Verbindungen des Schwefels und Phosphors zeigte sich kein bestimmtes Atomverhältniss, welches sich durch die Erhöhung des Siedepunktes bei der Destillation beständig veränderte.

Werden Selensuperchlorür, $SeCl^3$, und wasserfreie Schwefelsäure in einem trocknen Glasgefäss zusammengebracht, so verbinden sie sich nicht sogleich, verschliesst man aber das Gefäss und lässt es einige Zeit stehen, so entsteht eine flüssige Verbindung mit dem Superchlorür, und der

Digitized by Google

Überschuss der Schwefelsäure behält seine feste Form. Man bekommt einen Syrup, der beim Erhitzen in einem Destillationsgefäss zuerst wasserfreie Schwefelsäure giebt und dann überdestillirt, einen rothgelben Dampf bildend, der sich zu einem farblosen, zähen Syrup verdichtet, welcher am Ende erstarrt und dann wie Wachs aussieht. Es wird ein wenig Chlorgas frei, aber keine schweflige Säure gebildet. In der Luft wird dieser Körper feucht und riecht dann nach Salzsäure. In Wasser löst er sich schnell und leicht, und das Wasser enthält Salzsäure, selenige Säure und Schwefelsäure. Zuweilen wird die Flüssigkeit röthlich von ein wenig aufgeschlämmten Selen. Diese Verbindung scheint auf einer stabileren Verwandtschaft zu beruhen. Die Analysen geben:

	Gefunden		Berechnet
Schwefel	13,08	12,71	13,09
Chlor	37,69	36,10	38,40
Selenige Säure (als Verlust)	49,23	51,19.	48,51.

Die Rechnung ist nach der Formel $2(\mathrm{S}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}^3 + 5\dddot{\mathrm{S}})$ $+ 5(\mathrm{Se}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}^2 + \ddot{\mathrm{Se}})$ gemacht. Sie setzt 26,82 Procent Selen voraus, in einem Versuche wurden 25,27 gefunden. Die Verbindung wird gebildet aus 10 Atomen Selensuperchlorür und 16 Atomen Schwefelsäure, wobei 4 Doppelatome Chlor und 4 Atome schweflige Säure ausgetrieben werden.

Lässt man von wasserfreiem Zinnchlorid, $\mathrm{Sn}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}^2$, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren, so erstarrt es allmälig zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse. Der Überschuss von Schwefelsäure setzt sich auf den Seiten des Gefässes ab. Wird diese Masse destillirt, so geht

ein dicker, zäher Syrup über, der in der Vorlage zu einer weissen spröden Masse erstarrt. Man bekommt ein weisses mehlförmiges Sublimat in dem Halse der Retorte, und es bleibt mehr als die Hälfte von einer weissen, ungeschmolzenen Masse zurück, die, so lange sie heiss ist, wie Zinnoxyd eine gelbe Farbe hat; sie besteht aus basisch schwefelsaurem Zinnoxyd und basischem Zinnchlorid. Wasser wird von dem Destillat getrübt, die Trübung ist Zinnoxyd, vermischt mit feinen Tropfen von $\mathrm{S\bar{C}l^3 + 5\ddot{S}}$, welches sich langsam auflöst. Die Lösung enthält Salzsäure, Zinnchlorid und Schwefelsäure. Die Verbindung wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	17,18	17,00
Chlor	33,96	33,66
Zinn	25,07	24,50
Sauerstoff (als Verlust)	23,79	24,84.

Die Rechnung ist nach der Formel $\mathrm{5\,(S\bar{C}l^3 + 5\ddot{S}) + 6\,(Sn\bar{C}l^2 + \ddot{S}n)}$ gemacht. 5 Atome von dem einen und 6 Atome von dem andern haben nicht grosse Wahrscheinlichkeit für sich, und dürften wohl einen Überschuss von dem einen oder andern voraussetzen, da auch **Rose** anführt, dass er diese Verbindung nicht immer von gleicher Zusammensetzung erhalten habe.

Mit Brom glückte es nicht, etwas Entsprechendes hervorzubringen.

Amide von schwefliger Säure und Kohlenoxyd.

Regnault*) hat angegeben, dass wenn man die Verbindung von $\mathrm{S\bar{C}l^3 + 2\ddot{S}}$ mit Ammoniakgas

*) Comptes rendus 2 Sem. 1839. pag. 895. Annal. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 176.

sättigt, sie zersetzt werde, und Chlorammonium entstehe zugleich mit einem anderen Körper, der aus $\overline{N}H^2$ + $\dot{\dot{S}}$ besteht, und welchen er *Sulfamid* nennt, der aber *Sulfite d'amide* heissen müsste. Die Art der Trennung von dem Chlorammonium ist nicht recht absolut. Man löst ihn in möglichst wenigem Wasser, fällt den Salmiak durch Platinchlorid, von dem man aber einen Überschuss vermeiden muss, verdunstet im luftleeren Raum, zieht das Sulfamid mit Alkohol aus und verdunstet wieder im luftleeren Raum. Die Analyse für die elementaren Bestandtheile ist mit dem Gemisch von beiden gemacht, worauf die Bestandtheile des Salmiaks abgerechnet wurden. Sie gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Wasserstoff	6,16	12	5,88
Stickstoff	27,92	4	27,81
Chlor	34,78	2	34,77
Schweflige Säure . .	31,82	1	31,54

Von	12 H + 4 N + 2 Cl + $\dot{\dot{S}}$
Gehen ab .	8 H + 2 N + 2 Cl
Übrig bleiben	4 H + 2 N + $\dot{\dot{S}}$

= $\overline{N}H^2$ + $\dot{\dot{S}}$.

Es ist ein weisser, pulverförmiger Körper, der an der Luft zerfliesst und leicht von Alkohol und Wasser gelöst wird. Die Lösung in Wasser fällt weder Baryt- noch Platinsalze, und sie kann Monate lang mit Chlorbarium vermischt stehen, ohne dass sie sich trübt. Wird sie aber dann mit Salzsäure gemischt und gekocht, so fällt allmälig schwefelsaure Baryterde nieder. Alkalien werden davon äusserst schwierig, auch durch

Digitized by Google

fortgesetztes Kochen, in ein schwefelsaures Salz, mit einem Chlorür vermischt, verwandelt.

Regnault hat ferner gefunden, dass, bei der Sättigung von Chlorkohlenoxyd ($\dot{C} + CCl^2$) mit Ammoniakgas, Chlorammonium entsteht und ein Amid von $NH^2 + \dot{C}$, welches also halb so viel Kohlenoxyd enthält, als das Oxamid. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Harnstoff, aber ganz andere Eigenschaften. Es zerfliesst nicht, ist leichtlöslich in Wasser, fällt die Barytsalze nicht, wird aber von stärkeren Säuren zersetzt in Kohlensäure und Ammoniak. Verdünnte Essigsäure hat dagegen keine Wirkung darauf. Es glückte ihm nicht, dasselbe von dem zugleich gebildeten Salmiak zu isoliren. Dieser Körper ist es, welcher in Dumas's Urethan mit kohlensaurem Aethyloxyd verbunden enthalten ist.

Chlor-, Brom- und Jodstickstoff als Amide angenommen.

Millon*) hat eine Arbeit über die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor, Brom, Jod und Cyan publicirt, die, wenn davon auch nicht gesagt werden kann: *omne tulit punctum*, doch Aufmerksamkeit verdient.

Wird Chlorstickstoff mit einer Lösung von Bromkalium übergossen und damit in gelinder Wärme erhalten, so wechseln beide ihre Bestandtheile, die Farbe des Chlorstickstoffs wird allmälig dunkler, zuletzt schwarzbraun, worauf er sich nicht weiter verändert. Die Flüssigkeit enthält dann Chlorkalium, und das ölartige Liquidum ist Bromstickstoff, welcher allmälig auf dieselbe Weise zersetzt wird, wie der Chlorstickstoff, und gleiche detonirende Eigenschaft besitzt. Er ist ölartig,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 75.

Digitized by Google

schwer, sehr flüchtig, von stinkendem Geruch und reizt stark die Augen.

Behandelt man den Chlorstickstoff mit einer mässig concentrirten Lösung von Cyankalium, so wird er blasser, es entwickelt sich ein Gas, am Ende mit hörbarem Brausen, welches in dem leeren Raum des Gefässes einen Rauch bildet, der bald das Gefäss anfüllt und darauf in der Luft herum niederfällt. Ein diesem Rauch genähertes Stück Phosphor entzündet sich, durch seine Eigenschaft, bei der Berührung mit dieser Art von Verbindungen zu detoniren. Wenn ein Stück Phosphor in die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wurde, so dass es von zerplatzenden Gasblasen berührt wurde, so entzündeten sich diese mit Knall, wobei sich auch der auf dem Boden der Flüssigkeit liegende Chlorstickstoff entzündete, so dass das Gefäss mit gewaltsamer Explosion zertrümmert wurde. Es sieht also aus, als existire eine diesen Verbindungen entsprechende Cyanverbindung. Zu isoliren war sie jedoch nicht, und die Frage wird darauf reducirt, dass die beobachteten Thatsachen vielleicht von Chlorstickstoff herrühren, der in dem durch die Zersetzung des Cyans entwickelten Stickgas verdunstet war.

Cyankalium löst den Jodstickstoff zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Nach dem Verdunsten im luftleeren Raum bekommt man eine zerfliessliche Salzmasse. Im Anfange der Einwirkung des Cyankaliums erkennt man einen Geruch von Formylsuperjodid; vermuthlich wird Ameisensäure und Jodammonium gebildet.

Millon hat über diese Verbindungen der Salzbilder mit Stickstoff die Vermuthung geäu-

Digitized by Google

ssert, dass sie Amide seien. Er hat angeführt, dass wenn man $1\frac{1}{2}$ oder 2 Grammen gut bereiteten und gewaschenen, aber noch feuchten Jodstickstoffs mit 5 bis 6 Tropfen concentrirter Salzsäure versetze, die Säure eine gewisse Quantität Jodstickstoff zersetzt, die der Menge der Salzsäure entspricht, dass aber eine neutrale Flüssigkeit erhalten wird, die Chlorammonium, Jodammonium und jodsaures Ammoniak enthält. Wenn der Jodstickstoff NI^3 ist, wie man annimmt, so hat der Stickstoffgehalt bei weitem nicht ausgereicht, die Säuren zu sättigen. Er findet dann, dass dieser Versuch nicht anders erklärt werden hann, als dass der Jodstickstoff $= NH^2 + I$ sei, d. h. ein Amid von Jod. Zu derselben Annahme führt auch die Bemerkung, dass der Jodstickstoff beim Verweilen unter Wasser zersetzt wird und wenn er fast gänzlich zersetzt ist, eine Flüssigkeit giebt, die wenig oder nicht sauer reagirt. Millon fügt hinzu, dass die von ihm gegebene Formel auch für den Chlor- und Bromstickstoff gelten müsse, und die elektrochemische Theorie von einer grossen Schwierigkeit befreie, nämlich von der Erklärung der Feuer-Erscheinung bei der Explosion dieser Verbindungen. Aber abgesehen davon, dass es nicht im mindesten begreiflicher wird, wie nach seiner Formel ein Theil des Salzbilders und Stickstoffs mit Feuer-Erscheinung abgeschieden wird, so bleibt immer die unter Wärmeentwickelung oder selbst unter Feuererscheinung erfolgende Zersetzung des Chloroxyds und des Wasserstoffsuperoxyds noch zu erklären übrig. Wenn Davy's Beobachtung richtig ist, dass Wasser, worin Chlorstickstoff allmälig aufgelöst worden ist,

ein Gemisch von salpetriger Säure und Salzsäure enthält, und Metalle unter Entwickelung von Stickoxydgas auflöst, so sind **Millon's** Deductionen alle unrichtig.

Inzwischen verdient die Natur dieser Verbindungen noch ausführlicher studirt zu werden. Die Untersuchung ihrer Metamorphose in Wasser ist kein gefährlicher Versuch, und giebt gewiss einen bestimmteren Begriff von ihrer quantitativen Zusammensetzung, als eine directe Analyse.

Atomgewicht des Kohlenstoffs.

In einer, der Königl. Academie der Wissenschaften eingereichten und noch nicht gedruckten Abhandlung habe ich eine neue Untersuchung über das Atomgewicht des Kohlenstoffs angestellt. Die Veranlassung zu dieser Arbeit waren die Verhandlungen über die Analyse des Naphtalins, auf welche ich bei den Untersuchungen der Destillationsproducte des Harzes von **Pelletier** und **Walter** zurückkommen werde. **Dumas** hat geglaubt, dass die Analysen des Naphtalins das Atomgewicht kleiner, als wir angenommen haben, andeuten, nämlich entweder zu 75,9 oder höchstens zu 76,00, anstatt des aus dem specif. Gewicht des Kohlensäuregases abgeleiteten = 76,438. Die Versuche wurden mittelst Analysen von kohlensaurem und von oxalsaurem Bleioxyd angestellt, wobei die Atomgewichte für die Kohlensäure und Oxalsäure von dem des Bleioxyds, und das des Kohlenstoffs von dem der Kohlensäure berechnet wurden. Das kohlensaure Bleioxyd gab 76,405 und das oxalsaure Bleioxyd 76,511, zwischen welchen sich das angenommene Atomgewicht befindet, weshalb also kein Grund vorhanden ist, zu vermuthen, dass es fehlerhaft sei.

Digitized by Google

Knallsäure.

Fehling*) hat gezeigt, dass die Knallsäure, bereitet nach der von **Edmund Davy** angegebenen Methode (nach welcher Knallsilber durch Zink zersetzt, das Zinkoxyd darauf aus der Lösung durch Baryterde und endlich diese durch Schwefelsäure gefällt wird), nichts anderes ist als ein Bifulminat von Zinkoxyd, und dass also die Knallsäure in wasserhaltigem Zustande noch unbekannt ist.

Metalle und ihre Verbindungen mit einfachen Körpern.
Verbrennung der Metalle in Chlorgas.

Bei Vorlesungen ist es ein gewöhnlicher Versuch, dass man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche pulverisirtes metallisches Antimon schüttet, wobei sich dieses bei dem Hindurchfallen durch die Chloratmosphäre entzündet und in Gestalt von Funken lebhaft brennt. Aber nicht alle Metalle besitzen die Eigenschaft, sich von selbst zu entzünden und oxydiren sich, wenn sie erhitzt werden auf der Oberfläche, bevor sie hineingebracht werden. **Böttger****) hat gezeigt, dass sie entzündet werden können, wenn man sie in Gestalt von feinen Drähten anwendet, aus denen man eine Spirale macht und das unterste zolllange Ende des Drahts mit unechtem Blattgold umwickelt, welches letztere die Eigenschaft hat, sich von selbst zu entzünden. Die Zinklegierungen Argentan und Messing brennen fast mit derselben Erscheinung, wie Eisendraht in Sauerstoffgas. Eisendraht glüht nur, aber feine Uhrfedern brennen mit Funkensprühen; in beiden Fällen wird ein rother Rauch von Eisenchlorid gebildet. Drähte von Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Nickel und den

*) Annal. der Pharmacie. XXVII. pag. 130.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 660.

edlen Metallen lassen sich nicht entzünden. Antimon und Wismuth, in feine, höchstens ¼ Linie im Durchmesser haltende Cylinder gegossen, lassen sich entzünden und glühen *).

Empfindlichkeit verschiedener Metalle gegen Schwefelwasserstoff.

Reinsch **) hat den verschiedenen Grad von Verdünnung untersucht, bei dem die Salze verschiedener Metalle aufhören, durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden. Eine Flüssigkeit, die 1 Th. Arsenik in 60.000 Th. stark saurem Wasser enthält, wird gelb und trübe, ist aber die Menge von Wasser doppelt so gross, so hört alle Reaction auf. Silber in 30.000 Th. einer sauren Flüssigkeit giebt kaum eine Reaction, Kupfer in 20.000, Antimon und Wismuth in 15.000, Quecksilber in 5000, Blei in 500, u. s. w. Wasser, das mit starken Portionen von Säure gemischt ist, geben noch schwache Zeichen von Reaction. In Flüssigkeiten, die so wenig sauer sind, als gerade zur Auflösung der Metalle nöthig ist, ist das Verhalten natürlicherweise anders.

Reinsch stellt folgende Vergleichung ihrer Fällbarkeit aus gleich sauren Flüssigkeiten auf:

As	Ag	Cu	Sb	Bi	Hg	Au	Pb	Pt	Sn	Zn
100	60	40	30	20	20	10	0,2	0,1	0,1	0,01.

Verhalten der Metalle in Lösungen von Alkali.

Vogel ***) hat untersucht, ob Alkali, welches in sehr schwacher Auflösung das Eisen und den Stahl gegen Rost schützt, dieselbe Eigenschaft in Betreff anderer Matalle habe. Die Resultate der

---

*) Ein, selbst bedeutend dicker Kupferdraht, in der Spirituslampe bis zum Glühen erhitzt und rasch in Chlorgas geführt, verbrennt darin bis an das Ende zu Chlorür, das in geschmolzenen Tropfen herunterfällt. W.

**) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 129.

***) Das. XIV. pag. 105.

Digitized by Google

hierüber angestellten Versuche sind folgende: *Eisen* und *Stahl* in einer Lösung von kaustischem Kali oder Natron (1 Th. in 300 Th. Wasser gelöst) verwahrt, behalten ihren Metallglanz unvermindert, und es ist gleichgültig, ob dabei mehrere Stahlstücke mit einander in Berührung kommen. Dasselbe ist der Fall mit *Antimon* und *Nickel*. Von Antimon findet man jedoch nach einiger Zeit eine Spur in der Flüssigkeit aufgelöst.

Wismuth wird in der alkalischen Flüssigkeit zuerst gelb und darauf purpurfarben, aber es löst sich davon nichts auf. *Zink* und *Cadmium* verlieren ihren Glanz, das Zink wird grau, und das Cadmium schwarz. *Blei* und *Zinn* verlieren ihren Glanz, von dem ersteren bildet sich kohlensaures Bleioxyd und von dem letzteren Zinnoxyd. *Kupfer* kann in Kalkwasser und kohlensaurem Kali ($K\ddot{C}$) aufbewahrt werden, aber in einer Lösung von kaustischem Kali wird es angegriffen und schwarz, um so schneller, je stärker sie ist. *Messing* schwärzt sich, *Argentan* erhält sich metallisch.

Bereitung von kaustischer Baryterde.

Mohr*) hat einen willkommenen Handgriff für die Bereitung von kaustischer Baryterde angegeben. Bekanntlich wird sie am sichersten aus salpetersaurer Baryterde durch Glühen bereitet. Aber dabei bläht sich das geschmolzene Salz so auf, dass es der grössten Vorsicht bedarf, wenn es nicht überkochen soll, so dass man einen grossen Tiegel im Verhältniss zur Masse anwenden muss. Dieser Übelstand wird mit vieler Leichtigkeit auf folgende Weise vermieden: Man vermischt die salpetersaure Baryterde mit ihrer gleichen Ge-

*) Annal. der Pharmacie XXVII. pag. 27.

Digitized by Google

wichtsmenge feingeriebenen Schwerspaths, überstreicht vorher die innere Seite des Tiegels mit einem Brei von fein geriebenem Schwerspath und lässt diesen trocken werden, bringt dann die Masse hinein und bedeckt sie mit einer Schicht von Schwerspathpulver. Der Tiegel wird mit einem Deckel bedeckt und bis zur Zersetzung des Barytsalzes erhitzt, wobei nun nicht das geringste Aufblähen entsteht. Die Masse wird nach dem Erkalten sogleich herausgenommen, weil der Tiegel, wenn er die Nacht über stehen bleibt, leicht dadurch zerspringt, das die Baryterde Feuchtigkeit anzieht und aufschwillt. Die Masse wird mit Wasser ausgekocht, welches, kochend abfiltrirt, schöne Krystalle von Baryterdehydrat absetzt. Der Schwerspath und der Tiegel können aufbewahrt und wieder zu demselben Zweck angewandt werden. Ich habe diese Methode mit Erfolg versucht.

Selenammonium und Tellurammonium.

Bineau*) hat Selenammonium hervorgebracht, indem er Selenwasserstoff in überschüssiges Ammoniakgas leitet, wobei es sein doppeltes Volum von dem letzteren condensirt. Es ist weiss, krystallinisch, leichtlöslich in Wasser, von dessen Luftgehalt es schnell zersetzt wird unter Bildung von Ammoniak und Fällung von Selenium. Leitet man Ammoniakgas in einen Überschuss von Selenwasserstoff, so condensiren sie sich zu gleichen Volumen, es bildet sich Ammonium-Tellurhydrat, welches dem vorhergehenden gleicht und sich wie jenes zu Wasser verhält.

Die Verbindung von Tellurammonium mit Tel-

*) Annal. de Ch. et de Phys. XLVII. pag. 229.

Digitized by Google

lurwasserstoff entsteht, wenn man Ammoniak in Tellurwasserstoff leitet; gleiche Volumina der Gase verdichten sich dann zu weissen, glänzenden Krystallschuppen. Die Darstellung von Tellurammonium allein wurde nicht versucht.

Einzelne Metalle. Lanthan.

Die Liste der als einfach betrachteten Körper ist im Verlauf des verflossenen Jahres mit einem neuen bereichert worden. Mosander hat in demselben Mineral, worin Hisinger und ich vor 30 Jahren das Cerium fanden, so wie auch in dem Gadolinit und Orthit, das Oxyd eines neuen Metalls entdeckt, welches er *Lanthan* (von λανθανειν, verborgen sein) genannt hat, aus dem Grunde, weil dieses Metalloxyd dem Ceroxyd bisher in alle seine Verbindungen mitgefolgt war, ohne dass man eine Ahnung davon hatte. Seine Gewinnung ist ganz einfach. Man löst das auf die gewöhnliche Weise aus dem Cerit erhaltene kohlensaure Ceroxydul in Salpetersäure, verdunstet das Salz zur Trockne, glüht es dann bis zur Zerstörung der Salpetersäure, reibt das zurückbleibende Oxyd zu Pulver und behandelt dieses kalt mit einer sehr verdünnten Salpetersäure. Das Lanthanoxyd, welches eine starke Basis ist, so dass es fast in die Klasse der alkalischen Erden gestellt werden könnte, löst sich mit Leichtigkeit auf, und das Ceroxyd, welches nach starkem Glühen in verdünnten Säuren unlöslich ist, bleibt zurück. Die Lösung wird filtrirt und mit oxalsaurem oder kohlensaurem Alkali gefällt. Der geglühete Niederschlag giebt dann Lanthanoxyd. Es ist blass ziegelroth. Es ist noch ungewiss, ob ihm diese Farbe angehört, oder ob sie von einer

Digitized by Google

Einmischung von Ceroxyd herrührt, welches sich jedoch nicht darin hat entdecken lassen.

Das Oxyd wird nicht durch Kalium reducirt. Die wasserfreie Chlorverbindung wird aber dadurch reducirt und lässt ein graues nicht geflossenes Metall zurück, welches, durch wasserhaltigen Alkohol von Chlorkalium befreit und getrocknet, völligen Metallglanz hat; mit einem harten Körper lässt es sich zu glänzenden Flittern zusammendrücken, und dabei zeigt es sich weich. Von Wasser wird es langsam oxydirt unter Entwickelung von Wasserstoffgas, das beim gelinden Erwärmen in Brausen übergeht, wobei sich das Metall in ein weisses, beinahe schleimiges Hydrat verwandelt. Das Metall entzündet sich beim gelinden Erhitzen in der Luft und brennt wie Zunder, mit Zurücklassung von blass ziegelrothem Oxyd.

Schwefelkohlenstoff, in Dampfform über das glühende Oxyd geleitet, verwandelt es in Schwefellanthan. Dies ist ein schmutzig gelbes Pulver, welches in Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt, und sich in Hydrat verwandelt.

Lässt man das Oxyd in warmen Wasser liegen, so verwandelt es sich bald in ein weisses Hydrat, welches nach einer Weile die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapier wieder herstellt. Es löst sich auch in den verdünntesten Säuren und wird die Säure gesättigt, so verwandelt sich der Rest des Oxyds bald in ein basisches Salz zu schimmernden feinen Schuppen. Die Salze schmecken zusammenziehend. Die Salze mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure sind in Wasser auflöslich, das Chlorlanthan ist

Digitized by Google

schwach zerfliesslich. Die Salze haben, gleichwie die Manganoxydulsalze bisweilen einen Stich ins Rothe, bisweilen auch nicht. Sie werden nicht durch schwefelsaures Kali gefällt, aber das Doppelsalz krystallisirt aus der Lösung, wobei jedoch das Meiste aufgelöst erhalten wird. Ist das Lanthansalz dagegen mit einer entsprechenden Menge von Cersalz vermischt, so fallen beide zusammen nieder.

Das Atomgewicht des Lanthans ist kleiner als das bisher für das Cerium angenommene, dessen Atomgewicht in seinem reinen Zustande also um so viel höher ausfallen muss.

Mosander hat seine Versuche auch auf die Eigenschaften ausgedehnt, die dem vom Lanthan völlig gereinigten Cerium angehören. Die Arbeit ist noch nicht gedruckt. Ich werde also im nächsten Jahresbericht Gelegenheit haben, aus der gedruckten Abhandlung eine ausführlichere Nachricht über ihren Inhalt zu geben.

Eisen. Passiver Zustand desselben.

Schönbein*) hat zu erklären versucht, worin die Passivität des Eisens, von der in mehreren der vorhergehenden Jahresberichten gehandelt wurde, bestehe. Wenn die Wärme so verschiedene Zustände veranlassen kann, wie beim Schwefel bei + 140° und bei + 240°, und wenn einfache Körper sich in so verschiedenen Zuständen befinden hönnen, wie der Kohlenstoff in der Holzkohle, dem Graphit und dem Diamant, sollte man da nicht vermuthen können, dass ein elektrischer Strom eine solche Veränderung eben so wohl, wie die Wärme, bewirken könne? Die

*) L. and E. Phil. Mag. XIII. pag. 256.

Veränderung würde dann darin bestehen, dass die kleinsten Molecüle des Eisens Pole (nicht elektrische oder magnetische) haben, von welchen der eine den Sauerstoff anzieht und der andere ihn abstösst. Im gewöhnlichen Zustande werden die ersteren, und in dem passiven Zustande die letzteren nach Aussem gekehrt.

In einer Abhandlung, über welche ich sogleich berichten werde, und welche den passiven Zustand des Wismuths betrifft, äussert Schönbein: "Man hat die Bildung des Äthers aus Alkohol mit Schwefelsäure einer katalytischen Kraft zugeschrieben; sollte es nicht besser sein zu sagen, dass man über die Ursache derselben nichts wisse?" Sollte diese Äusserung nicht, und wohl mit weit mehr Grund, über die eben angeführte Theorie von der Passivität des Eisens gemacht werden können?

Ein von Hartley angegebenes Factum, dass Messing ein Schutzmittel für Eisen in Seewasser sei und dasselbe in elektronegativem Zustande erhalte, ist von Schönbein wiederholt und nicht bestätigt gefunden worden *).

Preuss **) hat bemerkt, dass, wenn man Eisenfeile und Eisenoxyd zusammen mit Wasser digerirt, das Eisenoxyd reducirt und ein schwarzes Pulver gebildet wird, welches Preuss für Eisenoxydul hielt. Wöhler ***) hat diesen Versuch wiederholt, mit Anwendung von Eisenoxydhydrat. Das Eisen wird unter Entwickelung von Wasser- Eisenoxydul.

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 13.

**) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 96.

***) Das. XXVIII. pag. 92.

stoffgas oxydirt zu Oxydul, welches sich mit dem Eisenoxyd zu Eisenoxyd-Oxydul verbindet, welches auf diese Weise mit grosser Leichtigkeit bereitet, von der Eisenfeile abgeschlämmt und ohne Veränderung in der Luft getrocknet werden kann. Beim Trocknen in der Wärme wird es leicht höher oxydirt. Zink, mit Eisenoxydhydrat gekocht, giebt nicht Eisenoxyd-Zinkoxyd, ungeachtet das Zinkoxyd das Eisenoxydul in dem Eisenoxyd-Oxydul ersetzen kann. Auch veranlassten die Hydrate von Chromoxyd und Thonerde keine Oxydation der Eisenfeile, wenn sie damit gekocht wurden.

Neue Eigenschaft des Bleis.

Runge *) hat angegeben, dass, wenn Zink oder Eisen mit Blei zu gleichen Volumen zusammengelöthet werden, wobei das Volum des Bleis besser noch grösser sein kann, und man sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Säure in gleicher Zeit und unter übrigens gleichen Umständen weit weniger von dem mit dem Blei zusammengelötheten Zink oder Eisen auflöst, als von gleich grossen Oberflächen desselben, aber nicht mit Blei zusammengelötheten, Zinks oder Eisens. Mit Salzsäure findet kein besonderer Unterschied statt; man könnte vielmehr sagen, dass das Blei durch hydroelektrische Einwirkung die Auflösung beschleunige. Salpetersäure löst beide, worauf sich das Blei bald in Dendriten auf das Zink niederschlägt.

Im letzten Jahresb. S. 150 führte ich einige Versuche von Andrews an, die zu zeigen schienen, dass Wismuth, Kupfer und Zinn durch

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 581.

Platin bis zu einem gewissen Grade passiv gemacht werden könnten. Andrews hat einen neuen Versuch *) beschrieben, welcher zu beweisen scheint, dass das Platin auch auf das Zink einen Einfluss ausübt. Eine Zinkscheibe, in höchst concentrirter Schwefelsäure bis zu + 240° erhitzt, löst sich darin auf unter Entwickelung von Wasserstoffgas und schwefligsaurem Gas, wird es aber mit einem Platindraht umwickelt und dann in die Säure gelegt, so löst es sich drei Mal langsamer und unter Entwickelung von nichts anderem als von schwefligsaurem Gas auf, welches nicht von dem Zink, sondern von dem Platindraht ausgeht. Aus diesem Versuch zieht Andrews den Schluss, dass in so concentrirten Säuren, dass darin die Lösung nur auf Kosten der Bestandtheile der Säure geschieht, die Berührung mit einem elektronegativen Metall die Auflösung des elektropositiven Metalls verhindert, was in einer verdünnten Säure umgekehrt stattfindet.

Passiver Zustand des Wismuths.

Schönbein **) hat seine Versuche über den passiven Zustand des Wismuths in Berührung mit Platin in einer Salpetersäure von 1,4 fortgesetzt und gezeigt, dass er in einer verminderten aber nicht aufgehobenen Verwandtschaft zum Sauerstoff und zur Säure besteht. In dem activen Zustande wird es schnell aufgelöst, und es zersetzt die Säure in Stickoxyd; in dem passiven Zustande aber geschieht dieses langsam, die Affinität geht nicht weiter, als die Säure zu salpetriger Säure zu reduciren, wonach es aussieht, als wäre die

*) Poggendorff's Annalen XLV. pag. 121 und 130.

**) Das. XLIII. pag. 1.

Digitized by Google

Wirkung ins Stocken gerathen, aber man sieht Streifen von salpetersaurem Wismuthoxyd sich von dem Wismuth in der Säure niedersenken, nach einer Weile färbt sich die Flüssigkeit um dasselbe grün von angesammelter salpetriger Säure, und, wird der aufstehende Theil des Wismuths mit einem elektromagnetischen Multiplicator verbunden, dessen andere Leitungsenden in die Säure gesetzt sind, so sieht man einen elektrischen Strom auf die Magnetnadel einwirken, was mit dem absolut passiven Eisen nicht stattfindet. Man sieht also, dass der Zustand des Wismuths von derselben Art, wie der des Eisens, ist, aber in geringerem Grade. Schönbein schliesst dagegen nach seinen Ansichten, dass er nicht von derselben Art sei, wie der des Eisens.

Osmium-Iridium.

Döbereiner*) hat auf eine chemische Anwendung des Osmium-Iridiums aufmerksam gemacht, man soll es nämlich bei Destillationen in die Retorte legen, um ein leichteres und gleichmässigeres Kochen hervorzubringen. Ich habe es versucht und seine Wirkung höchst merkwürdig gefunden. Einige wenige Körner davon, auf den Boden der Retorte gelegt, bewirken eine Lebhaftigkeit und Gleichmässigkeit im Kochen, die Spirale von Platindraht nicht in demselben Grade hervorbringen können. Da Osmium-Iridium von keiner Flüssigkeit angegriffen wird, so ist es allgemein anwendbar. Die Zeit der Destillation ist bei Anwendung von Osmium-Iridium wenigstens um $\frac{1}{3}$ kürzer, als wenn man die Flüssigkeit allein destillirt.

---

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 319.

In Betreff der von Fellenberg im letzten Jahresb. S. 142, angegebenen Methode, das Iridium löslich zu machen, hat derselbe*) jetzt bemerkt, dass nur Chlorür gebildet werde, wenn nicht das Schwefeliridium mit Kali vermischt wird. Diese Operation wird also auf die von mir angegebene zurückgeführt, das Iridiumpulver mit Chlorkalium oder Chlornatrium zu mischen, um Iridiumchlorid mit einem von diesen verbunden zu erhalten, wobei das vorhergehende Schmelzen mit Schwefelkalium überflüssig wird. Iridium.

H. Rose**) hat gezeigt, dass die selenige Säure mit Leichtigkeit in Selensäure verwandelt werden kann, wenn man in ihre Auflösung in Wasser so lange Chlorgas einströmen lässt, bis sie freies Chlor enthält. Den Überschuss von Chlor lässt man wegdunsten, entweder in einer flachen Schale an der Luft, oder indem man einen Strom von atmosphärischer Luft durch die Flüssigkeit leitet. Dann enthält die Flüssigkeit Selensäure und Salzsäure. Vermuthlich würde dies noch vollkommener geschehen, wenn man das Gemisch ein Paar Stunden lang dem Sonnenlicht aussetzte. Man kann sie auch erhalten, wenn man feines Pulver von Selen mit Wasser übergiesst, dann in dieses einen Strom von Chlorgas leitet, bis das Selen aufgelöst ist, worauf die Flüssigkeit verdünnt und gesättigt wird, aber dann ist die Menge der Salzsäure in der Flüssigkeit drei Mal so gross. In wie weit die Salzsäure durch Verdunstung in gelinder Wärme abgeschieden wer- Selensäure.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 220.
**) Das. XLV. pag. 337.

den kann, so dass man die Selensäure davon befreit bekommt, hat Rose nicht angegeben, möchte aber wohl nicht unmöglich sein.

Salze. Einfluss des Thaupunkts der Luft auf das Verwittern der Salze.

Watson*) hat Versuche angestellt, um den Einfluss des Thaupunkts der Luft auf das Fatisciren der Salze auszumitteln. Es hat sich dabei gezeigt, dass es zwischen dem Thaupunkt und der Temperatur in der Luft ein bestimmtes Verhältniss giebt, bei welchem die Tension des Krystallwassers in dem Salz und der Wassergehalt der Luft einander gerade das Gleichgewicht halten. Aber wenn die Temperatur steigt oder der Thaupunkt fällt, so fängt das Salz an zu verwittern, wenn dagegen der Thaupunkt steigt und die Temperatur fällt, so fängt das verwitterte Salz an sein verlorenes Wasser wieder aufzunehmen. Bei einem Thaupunkt in der Luft von + 8°,9 und einer Temperatur von + 14°,4 hält der Wassergehalt der Luft der Verwandtschaft des Salzes zum Krystallwasser in dem kohlensauren Natron das Gleichgewicht.

Constitution der Sauerstoffsalze.

Es giebt zwei Arten, wie man die neutralen Sauerstoffsalze zusammengesetzt betrachten kann. Nach der einen bestehen sie aus einer Säure und einer Base. Nach der anderen wird der Sauerstoff der Base zu dem der Säure hinzugedacht, wodurch diese zu einem zusammengesetzten Salzbilder wird, verbunden mit dem Radical der Base; die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren aber zu Wasserstoffsäuren von zusammengesetzten Salzbildern. Diese letztere Ansicht hat die Eigenschaft, alle Salze in die Categorie der Haloidsalze

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 112.

zu stellen und zeigt dadurch einen inneren Zusammenhang der ganzen Salzklasse. Man hat sie neuerlich als Haupttheorie für die Sauerstoffsalze geltend zu machen gesucht. Clarke hat versucht, sie zur Erklärung verschiedener isomorpher Verhältnisse anzuwenden, die jedoch daraus nicht erklärbar sind ohne Annahmen, zu denen die Wissenschaft bis jetzt noch nicht berechtigt ist; wenn aber auch durch sie gewisse isomorphe Verhältnisse scheinbar erklärt werden, so beweist dies nichts für oder gegen die Theorie; denn diese Verhältnisse beruhen auf der Anzahl und relativen Lage der einfachen Atome gleich wie auch auf dem grösseren oder kleineren Abstande zwischen denselben, was wieder auf dem Verwandtschaftsgrade und der Ordnung in der Gruppirung der einfachen Atome, wovon die Krystallform einer Verbindung abhängt, beruht, und nichts in Betreff der Natur der Verbindung beweist. Dann würden Alaun, Flussspath, Bleiglanz, u. s. w., eine analoge Zusammensetzung haben, und es ist bei dem flüchtigsten Blick auf das Mechanische in diesen Verhältnissen klar, dass eine ungleiche Anzahl von Atomen zu gleichen Formen zusammengelegt werden könnten, gleichwie ungleiche Formen durch Zusammenlegung von einer gleichen Anzahl von Atomen entstehen können. Dies stösst jedoch nicht den Werth der Lehre vom Isomorphismus um, denn dieselben Formen können nicht von jeder Anzahl von Atomen gebildet werden, sondern nur von einer gewissen bestimmten Anzahl, zwischen denen leicht zu unterscheiden ist, so dass die Isomorphie dadurch nicht zu Verwirrungen zu führen braucht. Legt

Digitized by Google

man z. B. nur ein einziges Atom zu einer Verbindung von einer gewissen Form, so kann daraus nicht mehr eine gleiche Form gruppirt werden. Isomorphische Betrachtungen machen also die letztere Theorie von der Constitution der Sauerstoffsalze nicht nothwendig, sie führen nicht zu klareren Ansichten.

Liebig*) hat bei Aufstellung einer Theorie über die Zusammensetzung der organischen Säuren, auf welche ich in der Pflanzenchemie zurückkommen werde, diese Frage wieder aufgenommen, und die Vorzüge und die Nothwendigkeit der Annahme dieser Theorie vor der älteren nachzuweisen gesucht, und zwar in einer Art, die man mit Recht von dem Sachkenner zu erwarten hat. Ich habe diese wichtige Theorie bereits in mehreren Auflagen meines Lehrbuchs abgehandelt und den Nutzen gezeigt, sie neben der älteren bestehen zu lassen, ohne deswegen die letztere zu verwerfen. Es dürfte also nicht unpassend sein, zu vergleichen, welche relative Gewissheit beide Theorien darbieten, bevor man die Wahl beschliesst, denn Veränderungen in den Ansichten sind nicht immer Fortschritte.

Die erste Frage ist: giebt es Salzbilder von einem brennbaren Radical mit Sauerstoff? Unter der grossen Anzahl von bis jetzt bekannt gewordenen Säuren ist ihre Hervorbringung niemals geglückt. Wollte man in dieser Beziehung die wasserfreie Schwefelsäure als Salzbilder in den Sulfiten, die Kohlensäure als Salzbilder in den Oxalaten betrachten, so frage ich, wann man aus

*) Annal. der Pharmac. XXVI. pag. 172.

diesen Salzbildern und einem Metall ein Sulfit oder ein Oxalat hervorgebracht hat? Einige Pflanzensäuren lassen sich zwar durch Chlor von dem Radical der Base abscheiden, wobei der Sauerstoff mit dem Radical der Säure verbunden bleibt, aber dieses Radical nimmt zugleich Chlor auf, es scheidet sich kein Salzbilder ab, und die neue Verbindung ist metamorphosirt. Diese Salzbilder existiren also nur in der Theorie, und konnten bis jetzt noch niemals dargestellt werden.

Stellen wir uns vor, wir könnten die einfachen Atome in dem zusammengesetzten Atom eines Salzes z. B. in dem kohlensauren Eisenoxydul, sehen, und diese lägen so zusammen, dass die drei Sauerstoffatome eine trianguläre Lage bildeten, in deren Mitte sich das Eisen auf der einen, und der Kohlenstoff auf der andern Seite befände; welcher Theoretiker möchte wohl da bestimmen, ob die 3 Sauerstoffatome alle dem einen oder dem anderen von beiden brennbaren Körpern, oder ob davon zwei dem einen und eins dem anderen angehören? Um darüber ein Urtheil zu bekommen, würde er nothwendig seine Zuflucht zu Versuchen nehmen. Er würde finden, dass Kalium das Eisen abscheidet, aber daraus würde er keinen Schluss ziehen können, denn dasselbe geschieht mit dem Eisenoxydul allein. Dagegen würde er finden, dass Schwefelsäure die Kohlensäure, Kali das Eisenoxydul und Chlor die Kohlensäure und den Sauerstoff abscheidet. Aus diesen drei combinirten Versuchen würde er keinen anderen Schluss ziehen können, als dass von den 3 Sauerstoffatomen zwei dem Kohlenstoff und eins dem Eisen angehören, welches mit diesem abgeschieden oder,

Digitized by Google

wenn sich das Eisen mit einem anderen Körper verbindet, frei wird, und, so weit unsere Ansichten in der Chemie gegenwärtig reichen, sieht es aus, als habe er richtig geschlossen. Wir wissen, dass oxydirte Körper von jeder Art chemische Verbindungen eingehen können, z. B. Bleioxyd, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Platinoxyd, Goldoxyd, mit Kali und Natron. Besteht nun z. B. die Verbindung von Eisenoxyd mit Natron $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\bar{\mathrm{F}}}\mathrm{e}$ (weiter unten werde ich eine solche genauer beschreiben) aus $\mathrm{Na} + 2\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$, und hat das Eisenoxyd Verwandtschaft genug zu noch einem Atom Sauerstoff, um dem Natrium den Sauerstoff zu entziehen, zu dem dieses jedoch einen der höchsten Verwandtschaftsgrade hat? Wenn in Wasser suspendirtes Eisenoxyd mit metallischem Eisen gekocht und dadurch $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e} + \ddot{\bar{\mathrm{F}}}$ hervorgebracht wird, ist es da die Verwandtschaft des Eisenoxyds zu noch einem Atom Sauerstoff, oder ist es die des Eisens, welche das Wasser zersetzt? Auf welcher Seite liegt hier die grössere Wahrscheinlichkeit, die grössere Consequenz mit den übrigen Lehren der Wissenschaft? Ist in den Verbindungen der Oxyde von Gold und Platin mit Kali und Natron aller Sauerstoff mit dem Golde oder Platin verbunden? Und wenn es sich auch in diesen Fällen nicht so verhielte, die jedoch vollkommen in die Klasse der Sauerstoffsalze gehören, ist dann Grund vorhanden, dass bei anderen das Gegentheil stattfindet?

Es giebt saure und basische Sauerstoffsalze und Haloidsalze. In Betreff der letzteren stimmen beide Theorien darin überein, dass sie Verbindungen von dem neutralen Salz mit Oxyden sind.

Digitized by Google

Aber in diesen Verbindungen gilt die Regel, dass in den Sauerstoffsalzen sich derselbe Oxydationsgrad mit dem Salz verbindet, welchen die Theorie darin enthalten voraussetzt: das Oxydul giebt ein basisches Salz mit dem Oxydulsalz und das Oxyd mit dem Oxydsalz. Dasselbe findet bei den Haloidsalzen statt, das Chlorür verbindet sich mit dem Oxydul und das Chlorid mit dem Oxyd.

In den sauren Salzen ist nach der einen Theorie von den Sauerstoffsalzen das neutrale Salz mit 1, 2, 3 Atomen von der Wasserstoffsäure verbunden, ganz so wie es der Fall ist mit den Haloidsalzen; nach der anderen ist das saure Salz ein Doppelsalz, in welchem Wasser die andere Base ist, als welche auch der Wasserstoff in den sauren Haloidsalzen angesehen werden kann, beide sind also in diesem Fall gleich gut. Aber in mehreren von den sauren Sauerstoffsalzen kann das Wasser durch Hitze ausgetrieben werden, und es bleibt eine Verbindung des neutralen Salzes mit 1, 2 oder 3 Atomen der Säure in demselben Oxydationsgrade, welchen die ältere Theorie voraussetzt, übrig, z. B. in $\dot{K}\ddot{S}^{2}$, $\dot{N}a\ddot{S}^{2}$ *), chromsaures Kali verbindet sich in Wasser aufgelöst mit 2 und 3 Atomen Chromsäure, und schiesst damit ohne Wasser zu $\dot{K}\ddot{C}r^{2}$ und $\dot{K}\ddot{C}r^{3}$ an. Daraus ist es also klar, dass die neutralen Sauerstoffsalze sich mit 1 oder mehreren Atomen von sowohl demsel-

*) Ich weiss, dass man die Existenz dieser wasserfreien schwefelsauren Salze bestritten hat. Aber ich erinnere daran, dass man diese Salze mit Vortheil zur Bereitung wasserfreier Schwefelsäure durch trockne Destillation derselben anwendet.

Digitized by Google

ben basischen als auch demselben sauren Oxyd, welches sie vorher enthielten, verbinden können, und dies ist mit den Gesetzen vollkommen consequent. Kalium und mehrere Metalle verbinden sich mit 1, 2 und 3 Atomen Jod; hätten diese Verbindungen etwas Entsprechendes bei den Sauerstoffsalzen, so würden z. B. die 3 chromsauren Salze bestehen aus $K\dddot{Cr}$, $K\dddot{Cr}^2$, $K\dddot{Cr}^3$. Aber davon finden wir keine Spur unter den bekannten Verbindungen, die angenommenen sauerstoffhaltigen Salzbilder haben keine höheren Verbindungsgrade, als die, welche von den Oxydationsgraden vorausgesetzt werden.

Welche von diesen beiden Theorien verdient bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse vorgezogen zu werden? Ich habe nur Thatsachen, keine Speculationen, dargestellt, die Antwort scheint mir leicht zu sein.

Eine andere Theorie ist von Couërbe *) aufgestellt worden. Wasserfreie Säuren sind nach seiner Ansicht keine Säuren. Das Wasser ist keine Basis in den wasserhaltigen Säuren, sondern ein Bestandtheil der Säure, wir haben also nicht $\dot{\bar{H}} + \dddot{S}$, sondern $\bar{H}S + 4O$, nicht $\dot{\bar{H}}^3 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, sondern $\dot{\bar{H}}^3\bar{P} + 8O$. Wenn ein oder mehrere Atome Wasser aus einer Basis ausgetrieben werden, so verliert die Säure ihre Acidität ganz oder theilweise, je nachdem von dem Wasser nichts oder etwas übrig bleibt. *Tot capita tot sensus*, kann überall in Anwendung gebracht werden.

Löslichkeit unlöslicher Salze in Ammoniak u. Ammoniaksalzen.

Wittstein **) hat seine im Jahresb. 1838

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 183.

**) Buchner's Repertorium. Z. R. XIII. pag. 313.

Digitized by Google

S. 148 erwähnten Versuche über die Löslichkeit oder Unlöslichkeit unlöslicher Salze in Ammoniak oder Ammoniaksalzen, mit oder ohne Zersetzung des Salzes, fortgesetzt. Diese Fortsetzung beschäftigt sich mit den Salzen von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, Cadmium, Silber, Quecksilber; diese sind ohne Ausnahme Haloidsalze, die meisten Cyanverbindungen; von Eisen, Blei, Uran, Zinn und Wismuth, vermischt Haloid- und Sauerstoff-Verbindungen. Ich muss in Betreff der Resultate dieser zahlreichen Versuche, die sich nicht in allgemeinen Gesetzen darstellen lassen, auf die Abhandlung darüber hinweisen.

Löslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Alkohol.

Anthon *) hat den Grad der Löslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Alkohol untersucht. Schwefelsaures Natron ist unlöslich in Alkohol von 0,85 und darunter. Alkohol von 0,872 löst, bei + 12° bis 15°, auf 1000 Th. nur 0,7 Th. davon auf. 1000 Th. Alkohol von 0,905 lösen 3,8 Th. schwefelsauren Natrons auf.

Schwefelsaures Ammoniak ist merklich löslich in einem Alkohol von höherem specif. Gewicht, als 0,86. 1000 Th. Alkohol von 0,872 lösen 1 Th. auf und 1000 Th. Alkohol von 0,905 lösen 16 Th. auf.

Schwefelsaures Manganoxydul ist unlöslich in Alkohol unter 0,85. 1000 Th. Alkohol von 0,872 lösen 6 Th., und von 0,905 lösen 11 Th. davon auf.

Schwefelsaures Zinkoxyd ist unlöslich in Alkohol von geringerem specif. Gewicht als 0,88. 1000 Th. Alkohol von 0,905 lösen 2 Th. davon auf.

Schwefelsaures Kupferoxyd fängt erst bei einem

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 125.

specif. Gewicht von 0,905 an löslich zu werden, wobei 1000 Th. davon $\frac{1}{4}$ Th. auflösen.

Bildung von Hypochloriten.

Mackensie*) hat angegeben, dass Chlorgas und Sauerstoffgas, zusammen in eine Lösung von Alkali in Wasser geleitet, sich bei der Berührung mit dem Alkali zu unterchloriger Säure verbinden, die den ganzen Alkaligehalt sättigt, ohne dass ein Theil des Chlors zur Austreibung von Sauerstoff von dem Kalium verbraucht wird. Mackensie glaubt gefunden zu haben, dass dem Sauerstoff oder nur der Luft ausgesetzte Hypochlorite sich allmälig zu Chloraten oxydiren, besonders wenn die Temperatur nahe + 100° kommt. Diese Thatsachen verdienen durch neue Versuche geprüft zu werden. Marchand hat sie bestätigt gefunden.

Zersetzung der Chlorüre durch Glühen in der Luft.

Kraus **) hat gezeigt, dass Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbarium beim Erhitzen bis zum Schmelzen alkalisch werden und Chlor gegen Sauerstoff vertauschen. Chlorbarium kann geglüht werden ohne zu schmelzen und ohne zersetzt zu werden, bei einer Temperatur, in welcher die beiden anderen alkalisch werden. Leitet man aber Wasserdämpfe während des Glühens darüber, so wird es alkalisch und entwickelt Salzsäure. Er macht auf diesem Umstand in Bezug auf das Chlorcalcium die Chemiker aufmerksam, welches in geschmolzenem Zustande bei organischen Analysen zum Aufsammeln des Wassers angewandt wird, welches daher auch zugleich Kohlensäuregas binden kann. Wir kommen darauf weiter unten bei der organischen Analyse wieder zurück. Chlor-

*) Comptes rendus 1. Sem. 1838. pag. 856.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 138.

kalium und Chlornatrium können durch Glühen nicht zersetzt werden.

Jodsaure und überjodsaure Salze.

Rammelsberg*) hat eine interessante Arbeit über eine neue Bildungsmethode der Überjodsäure und über die jodsauren Salze im Allgemeinen mitgetheilt.

Bei Versuchen über die Darstellung von überjodsaurem Kali durch Glühen des jodsauren Kali's, nach dem für die Überchlorsäure angewandten Process, verwandelte sich das Salz ganz in Jodkalium. Dagegen glückte der Versuch mit den jodsauren Salzen von Baryt, Strontian und Kalk.

Wird jodsaurer Baryt in einer Retorte geglüht, so gehen 11,853 Proc. Sauerstoffgas und 41,625 Proc. Jod weg, mit Zurücklassung von 46,522 Proc. Dieser Rückstand enthält den ganzen Barytgehalt, verbunden mit $\frac{1}{4}$ Jod und $\frac{2}{5}$ Sauerstoff des Salzes, und dieses Verhältniss entspricht genau $5\dot{B}a + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{J}}$.

Dieser Rückstand löst sich leicht und schnell in Salpetersäure auf, was nicht mit jodsaurem Baryt geschieht, der sich schwierig in der Säure löst; und wird die Lösung mit kaustischem Ammoniak versetzt, so bekommt man einen etwas gelatinösen Niederschlag, welcher die Hälfte vom Baryt, den ganzen Gehalt an Überjodsäure und chemisch gebundenes Wasser enthält. Die andere Hälfte des Baryts bleibt mit der Salpetersäure verbunden. Das gefällte Salz bestand nach der Analyse aus:

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 545.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Baryt	48,26	5	48,299
Überjodsäure .	46,37	2	46,024
Wasser	5,37	5	5,677

$= \dot{B}a^5 \dddot{J}^2 + 5\dot{H}$.

Wird die Lösung dieses oder des vorhergehenden Salzes in Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bildet sich der dunkelgelbbraune, in Ammoniak nicht lösliche Niederschlag, welcher die überjodsauren Salze characterisirt, und welcher, in warmer Salpetersäure aufgelöst, die gelben, rhomboëdrischen Krystalle von $\dot{A}g^2 \dddot{J} + 3\dot{H}$ absetzt, die von Magnus und Ammermüller (Jahresb. 1835 S. 159) beschrieben worden sind.

Vermischt man Jodbarium mit 8 Atomen Bariumsuperoxyd, so wirken sie auf nassem Wege nicht auf einander ein, aber beim Erhitzen entsteht Baryt und Jodsäure. Rammelsberg hat nicht versucht, den jodsauren Baryt mit 4 Atomgewichten Bariumsuperoxyd zu vermischen und zu glühen; es ist wahrscheinlich, dass dabei nur 2 Atomgewichte Sauerstoffgas ohne Einmischung von Jod entwickelt werden, und vielleicht giebt ein Gemisch von 1 Atom jodsaurem Baryt und 4 Atomen kaustischem wasserfreien Baryt beim Glühen in einem Strom von Sauerstoffgas dieselbe Verbindung, wodurch die Bereitung der Überjodsäure sehr vereinfacht werden würde.

Jodsaure Strontianerde wird beim Glühen auf gleiche Weise zersetzt. Sie lässt 40,46 Procent, die $\dot{S}r^5 \dddot{J}$ sind, zurück, während 13,2 Procent Sauerstoff und 46,34 Proc. Jod verflüchtigt werden.

Digitized by Google

Jodsaure Kalkerde lässt genau $\frac{1}{8}$ Rückstand von demselben überbasischen Salz zurück, während 14,78 Sauerstoff und 51,88 Jod weggehen.

Die Überjodsäure giebt mit Basen Verbindungen in mehreren Sättigungsgraden, nämlich mit 1, 2 und 5 Atomen Basis, und zwischen den beiden letzten Graden einen Zwischengrad von 5 Atomen Basis mit 2 Atomen Jodsäure, wovon das oben analysirte Barytsalz ein Beispiel ist.

Rammelsberg hat folgende jodsaure Salze beschrieben:

Jodsaures Natron schiesst über $+ 5^0$ in seideartig glänzenden, zusammengruppirten Nadeln an, die dem schwefelsauren Chinin etwas ähnlich sind. Unter $+ 5^0$ verändern sich diese Krystalle zu ziemlich grossen, durchscheinenden Prismen, die in der Luft sehr schnell verwittern, und sich in warmem Wasser in die ersteren umsetzen, wobei sie trübe werden aber ihre Form beibehalten. Gay-Lussac, welcher zuerst die beiden verschiedenen Salze bemerkte, hielt das erstere für basisch. Beide sind jedoch neutral. Das erstere enthält 8,35 Procent oder 2 Atome Wasser, das letztere 31,29 Procent oder 10 Atome. Ein saures Salz konnte nicht hervorgebracht werden. Die beste Darstellungsmethode dieses Salzes ist die, dass man Chlorjod mit kohlensaurem Natron sättigt.

Jodsaures Natron mit Chlornatrium, $\dot{N}\overset{\cdots\cdot}{\overline{J}} + 2Na\overline{Cl} + 12\dot{\overline{H}}$, schiesst zuweilen aus der Flüssigkeit an, die man erhält, wenn man durch Einleiten von Chlorgas in eine mit Natronhydrat vermischte Lösung von jodsauren Natron das basische überjodsaure Natron bereitet hat. Es bildet

Digitized by Google

farblose, durchscheinende, vierseitige Prismen, an denen 2 Seiten so breit sind, dass die Krystalle tafelförmig sind, verwittert nicht in der Luft, aber in Wasser verwandelt es sich in jodsaures Natron mit 2 Atomen Krystallwasser, während jedoch die Krystalle ganz bleiben. Das Wasser zieht dabei Kochsalz aus. Es besteht aus 46,724 jodsaurem Natron, 27,748 Kochsalz und 25,528 Wasser, der eben angegebenen Formel entsprechend.

Jodsaures Lithion schiesst in einer Krystallkruste an, enthält kein Wasser und bedarf zu seiner Auflösung 2 Th. kaltes und etwas weniger kochendes Wasser.

Jodsaures Ammoniak kann in Würfeln krystallisirt erhalten werden, ist wasserfrei, löslich in 6,9 Th. kochenden und 38,5 Th. kalten Wassers von + 15°. Bei + 150° wird es verflüchtigt und zersetzt.

Jodsaurer Baryt ist höchst schwerlöslich und wird gefällt. Ebenso *jodsaurer Strontian*. Beide enthalten 1 Atom Krystallwasser, wenn das Strontiansalz aus einer heissen Lösung niederfällt; fällt es aber aus einer kalten Lösung nieder, so wird es bald krystallinisch und enthält dann 19,84 Procent oder 6 Atome Wasser.

Jodsaurer Kalk ist weniger schwerlöslich und der gefällte wird bald krystallinisch. Er enthält 18,76 Procent oder 5 Atome Wasser.

Jodsaure Talkerde schiesst in kleinen glänzenden Krystallen an, die sich in 3,04 Th. kochenden und 9,43 Th. kalten Wassers von + 15° lösen. Sie enthält 16,14 Procent oder 4 Atome Krystallwasser.

Digitized by Google

Jodsaure Thonerde krystallisirt schwierig und zerfliesst zu einem Syrup.

Jodsaures Ceroxydul fällt nieder, enthält 4,26 Procent oder 1 Atom Wasser.

Jodsaures Manganoxydul wird erst aus einer warmen Flüssigkeit gefällt, und bildet ein blassrothes, wasserfreies, krystallinisches Pulver.

Jodsaures Eisenoxydul fällt als weisser Niederschlag nieder, der bald roth wird und dann aus $(\overset{\cdots}{\overline{F}}{}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{J}}{}^3 + 5\dot{\overline{H}}) + (\overset{\cdots}{\overline{F}} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{J}}{}^2 + 8\dot{\overline{H}})$ besteht.

Jodsaures Eisenoxyd fällt aus jodsaurem Natron basisch nieder, ist hellgelb, wird beim Trocknen roth, und besteht aus $\overset{\cdots}{\overline{F}} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{J}}{}^2 + 8\dot{\overline{H}}$.

Jodsaures Kobaldoxydul fällt nicht durch doppelte Zersetzung nieder. Es bildet sich direct aus der Säure und kohlensaurem Kobaltoxydul, krystallisirt in violettrothen Krystallrinden, ist löslich in 90 Th. kochenden und 140 Th. kalten Wassers. Es scheint 1 Atom Krystallwasser zu enthalten. Aus seiner Lösung in Ammoniak fällt Alkohol ein blassrothes basisches Doppelsalz.

Jodsaures Nickeloxyd, gebildet wie das vorhergehende Salz, ist grün und krystallinisch, löslich in $77\frac{1}{8}$ Th. kochenden und $120\frac{1}{8}$ Th. kalten Wasser. Es enthält 1 Atom Krystallwasser. In Ammoniak aufgelöst und mit Alkohol gefällt, giebt es einen theils krystallinischen, theils pulverförmigen Niederschlag von $\dot{Ni} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{J}} + 2\overline{NH}{}^3$.

Jodsaures Zinkoxyd ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches am besten erhalten wird, wenn man schwefelsaures Zinkoxyd und jodsaures Natron vermischt, zur Trockne verdunstet und darauf das Salz von dem Niederschlag mit kaltem

Digitized by Google

Wasser auszieht, eine Methode, die auch bei den beiden vorhergehenden angewandt werden kann. Es löst sich in 76 Th. kochenden und 114 Theilen kalten Wassers. Es enthält 8 Procent oder 2 Atome Wasser. In Ammoniak aufgelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, schiessen daraus farblose, geschoben vierseitige Prismen an. Alkohol fällt daraus ein weisses, krystallinisches Pulver, welches ist $= \dot{Zn}\,\ddot{\ddot{J}} + 2\,(\dot{Zn}\,\ddot{\ddot{J}} + 2\,NH^3)$.

Jodsaures Cadmiumoxyd fällt durch doppelte Zersetzung nieder, löst sich aber lange wieder auf, bis am Ende der Niederschlag bleibend wird. Es bildet ein weisses, wasserfreies, krystallinisches Pulver, wird beim Glühen nicht völlig zersetzt, und hinterlässt einen braunen Rückstand, der aus Jodcadmium und Cadmiumoxyd besteht.

Jodsaures Bleioxyd bildet einen weissen, pulverförmigen, wasserfreien Niederschlag, der sich schwierig in Salpetersäure auflöst.

Jodsaures Zinnoxydul ist ein weisser Niederschlag, der sich bald färbt, weil sich basisches jodsaures Zinnoxyd bildet und Jod frei wird.

Jodsaures Wismuthoxyd fällt in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, welches vollkommen unlöslich ist in Wasser und sich schwer in Salpetersäure löst. Nach dem Trocknen bei + 100° enthält es kein Wasser.

Jodsaures Kupferoxyd fällt beim Vermischen von verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit nieder und ist dann deutlich krystallinisch. Aus concentrirten Lösungen fällt es sogleich nieder. Am besten erhält man es durch Verdunstung der Lösung und Ausziehen des leichtlöslicheren Salzes aus dem

Digitized by Google

Niederschlage mit Wasser. Es ist blaugrün, löslich in $154\frac{1}{2}$ Th. kochenden und 302 Th. kalten Wassers. Enthält 6,38 Procent oder 3 Atome Wasser auf 2 Atome Salz. Mit Ammoniak, worin es sich in der Wärme auflöst, bildet es ein dunkelblaues Doppelsalz, welches beim Erkalten in prismatischen Krystallen anschiesst. Von Alkohol wird es pulverförmig gefällt. Es besteht aus $\dot{C}u\overset{:\cdot:}{\bar{J}} + 2\bar{N}H^3 + 3\dot{\bar{H}}$.

Jodsaures Quecksilberoxydul ist völlig unlöslich in Wasser, und fällt in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, welches kein Wasser enthält, sich beim Erhitzen ganz und gar verflüchtigt und dabei rothes Quecksilberjodid, Quecksilber und Sauerstoffgas giebt.

Jodsaures Quecksilberoxyd fällt nicht durch doppelte Zersetzung nieder, aber das auf nassem Wege bereitete gelbe Oxyd wird in der Säure weiss, ohne bemerkbar gelöst zu werden, dabei bildet sich wasserfreies jodsaures Quecksilberoxyd.

Jodsaures Silberoxyd ist ein in Wasser ganz unlösliches, weisses, pulverförmiges Salz, welches kein Wasser enthält. Es fällt auch aus sauren Lösungen fast vollständig nieder, weil es in verdünnter Salpetersäure fast ganz unlöslich ist.

Oxalsaure Doppelsalze.

Bussy*) hat einige Doppelsalze von oxalsaurem Alkali mit solchen Oxyden untersucht, die aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff bestehen, nämlich Thonerde, Eisenoxyd, Antimonoxyd, Chromoxyd. Alle kommen darin überein, dass sie aus $\ddot{\bar{R}}\ddot{\bar{C}} + 3\dot{R}\ddot{\bar{C}} + 6\dot{\bar{H}}$ bestehen, wovon das oxalsaure Ammoniak-Eisenoxyd darin eine Ausnahme macht, dass es nicht mehr Was-

*) Journ. de Pharmacie XXIV. pag. 609.

ser enthält, als zur Verwandlung des Ammoniaks in Ammoniumoxyd nöthig ist, und dass es also wasserfrei ist.

Oxalsaures Kali - Eisenoxyd wird erhalten, wenn man das zweifach oxalsaure Kali mit Eisenoxydhydrat sättigt. Die Lösung ist grün und setzt beim Erkalten smaragdgrüne, grosse Krystalle ab, deren Grundform ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis ist. Es verwittert in der Luft. Vom Sonnenlicht wird es gelb, und in Lösung verliert es seine Farbe, dabei setzt sich basisches oxalsaures Eisenoxyd ab, worauf die Lösung ein Doppelsalz von Eisenoxydul enthält. Zur Lösung bedarf es gleiche Theile kochendes uud 14,3 Th. kaltes Wasser. In Alkohol ist es unlöslich.

Oxalsaures Natron - Eisenoxyd gleicht in Betreff seiner Form und Farbe dem vorhergehenden Salz. Bei $+ 100^{0}$ wird es von 0,6 seines Gewichts und bei $+ 20^{0}$ von seinem doppelten Gewicht Wasser aufgelöst.

Oxalsaures Ammoniak - Eisenoxyd schiesst in kleinen, smaragdgrünen Octaëdern mit rhombischer Basis an. Es löst sich bei $+ 20^{0}$ in 0,9 und bei $+ 100^{0}$ in 0,7 Wasser auf.

Oxalsaure Natron - Thonerde krystallisirt in dünnen Blättern; das Anschiessen kann befördert werden, wenn man auf die Flüssigkeit eine Schicht Alkohol giesst, der das Wasser in der unterstehenden Lösung allmälig vermindert.

Oxalsaures Kali - Antimonoxyd wird durch Auflösung des Oxyds in dem zweifach oxalsauren Kali unter Beihülfe von Wärme erhalten. Beim Erkalten schiesst es in grossen, schiefen Prismen an. Aber zugleich fällt ein anderes Doppelsalz

Digitized by Google

in kleinen feinen Krystallen nieder, welches nicht untersucht ist. Durch Verdünnung mit vielem Wasser wird es theilweise zersetzt, wobei ein basisches oxalsaures Antimonoxyd niederfällt.

Das *Chromoxydsalz* ist in Betreff seiner Eigenschaften bereits bekannt.

Doppelsalze von Ammoniak mit Metalloxydsalzen.

Kane*) hat eine Untersuchung der Verbindung verschiedener Metalloxydsalze mit Ammoniak mitgetheilt, worüber ich an ihrem Ort berichten werde. Hier will ich seine theoretischen Ansichten anführen.

Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, glaubt er, sei nicht zu betrachten als $\dot{Cu}\dddot{S} + 2\overline{N}H^3 + \dot{\overline{H}}$, sondern als $\overline{N}\dot{H}^4\dddot{S} + \overline{N}H^3\dot{Cu}$, und dies wendet er auf alle übrigen an. Diese Ansicht passt für das Kupfersalz, aber sie ist nicht für die wasserfreien Salze anwendbar, z. B. für die Doppelsalze des Silberoxyds mit Ammoniak, die wasserfrei sind und mit 1, 2 und 3 Atomen Ammoniak erhalten werden können. Die Verbindung $\dot{Ag}\dddot{S} + \overline{N}H^3$ passt auf keine Weise dafür. Das Ammoniumoxyd ist eine starke Basis. Das Ammoniak ist als Basis problematisch, wiewohl wir allerdings salzartige Verbindungen davon kennen. Aus diesen Verbindungen verdunstet das Ammoniak, seine Tension ist stärker als die Verwandtschaft zu den Bestandtheilen des Salzes, alles beweist, dass die Theorie nicht anzunehmen braucht, dass es das Metalloxyd bei der Säure auswechselt. Die Bildung dieser Salze scheint darauf zu beruhen, dass das Ammoniak in sie

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 276.

eingeht, ohne mit dem Wasser zu Ammoniumoxyd metamorphosirt zu werden.

Im Zusammenhang hiermit hat Kane*), wirklich in allem Ernst, vorgeschlagen, das Ammoniak als Wasserstoff-Amid zu betrachten $= H + NH^2$. Nach dieser Ansicht wird das Chlorammonium, anstatt ein dem Chlorkalium analoger Körper zu sein, eine Verbindung von Wasserstoffamid mit Wasserstoffchlorid, die Ammoniumoxydsalze Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit Wasserstoffoxyd und Wasserstoffamid. In den basischen Metallsalzen wechseln sich Wasserstoffoxyd und Wasserstoffamid einander wechselseitig aus, u. s. w.

Es giebt keine angenommene und begründete chemische Ansicht, die nicht auf diese Weise zum Thema für Variationen genommen werden kann, welche zwar recht geistreich sein können; ob aber dadurch die Wissenschaft gewinnt? ob es dem wahren Geist der Wissenschaft entspricht, sie zu machen? Dies ist, wenigstens mehrentheils, nicht der Fall.

Sonderbare Verbindung von Schwefelsäure mit Arsenikkupfer.

Kane**) hat ferner angegeben, dass trocknes Arsenikwasserstoffgas, über wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd geleitet, davon absorbirt wird, unter Erhitzung und Bildung von Wasser. Kane erklärt, dass der Rückstand ein Salz sei von $Cu\,As^{\frac{2}{3}} + \dddot{S}$ oder $Cu^3 As + 3\dddot{S}$. Man sieht leicht ein, dass hier wasserhaltige Schwefelsäure gebildet werden kann und $Cu^3 As$, welches die Säure einsaugt, aber eine Verbindung des Arsenikmetalls mit der wasserfreien Säure bleibt unglaub-

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 263.

**) Das. XLIV. pag. 471.

lich. Über diesen Körper werden keine andere Versuche angeführt, als dass er mit Wasser Schwefelsäure gebe und das Arsenikkupfer ungelöst lasse. Kupferchlorid mit Arsenikwasserstoff giebt Arsenikkupfer, Salzsäure und Wasser, also keine entsprechende Verbindung. Aber die Salzsäure ist bei der Temperatur, welche die Absorption des Gases bewirkt, flüchtig.

Kalisalze. Salpetersaures Kali.

Talbot*) hat ein Phänomen von dimorphischer Krystallisation des geschmolzenen Salpeters beschrieben, welches mittelst des polarisirten Lichts entdeckt wurde, und welches auszuweisen scheint, dass dieses Salz sowohl im geschmolzenen als auch im aufgelösten Zustande Krystalle von zweierlei Formen geben kann. Ich habe bereits in einem vorhergehenden Jahresberichte (1839 S. 80) der Versuche von Frankenheim über den Dimorphismus des Salpeters auf nassem Wege erwähnt. Lässt man einen Tropfen einer gesättigten Salpeterlösung auf ein dünnes Glas fallen und eintrocknen, und schmilzt dann das Salz über der Flamme einer Lampe, so breitet es sich zu einem dünnen Überzug aus, der, von der Flamme genommen, nach ein Paar Minuten erstarrt und darauf zerspringt. Wird er dann mit einem Microscop im polarisirten Licht betrachtet, z. B. zwischen zwei Turmalinscheiben, die so gestellt sind, dass kein Licht hindurch geht, so sieht man, dass nun das Licht an einer Stelle durchgeht, an einer anderen nicht, und dass diese Stellen von den Sprüngen getrennt werden. Auf den Stellen, welche kein Licht durchlassen, wird er wieder klar, wenn

*) Lond. and E. Phil. Mag. XII. pag. 145.

die eine Turmalinscheibe um ¼ gedreht wird, zum Beweis, dass der Salpeter in Krystallen erstarrt ist, deren Axe nicht in derselben Richtung liegt, und gesprungen ist zwischen den Stellen, welche eine ungleich gedrehete Axe haben. Wenn man nun eine dunkle Stelle innerhalb des Gesichtsfeldes hat, und sie mit einer Nadelspitze berührt, so wird sie sogleich klar, wenn der Salpeter kalt geworden ist, und dasselbe findet erst nach einigen Minuten statt, wenn man ihn unberührt lässt. Dieses zeigt, dass der Salpeter durch Berührung schnell und durch blosse Abkühlung langsamer von der zuerst gebildeten rhomboëdrischen Form in die prismatische übergeht.

Döbereiner*) hat gezeigt, dass, wenn man zu einer Lösung von Salpeter Kalihydrat und Alkohol mischt, und in das Gemisch auf nassem Wege reducirtes Platin legt, dieses eine wechselseitige Zersetzung des Alkohols und der Salpetersäure bewirkt, wobei Ammoniak in der Flüssigkeit gebildet wird. Die Producte der Metamorphose des Alkohols sind noch nicht studirt.

Kohlensaures Kali.

Kohlensaures Kali soll nach Artus**) kieselerdefrei erhalten werden, wenn man Pottasche mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers anrührt, das Gemisch 36 Stunden lang oft umrührt, filtrirt, darauf die Lauge mit 6 bis 8 Loth zerstossener und frisch ausgeglüheter Holzkohle auf jedes Pfund Pottasche vermischt und damit 24 Stunden lang in Berührung lässt. Die dann ab-

*) Journ. für pract. Chemie. XV. pag. 318.

**) Das. XV. pag. 125.

Digitized by Google

filtrirte und verdunstete Lauge hat ein kieselerdefreies kohlensaures Kali gegeben.

In den K. Vet. Acad. Handlingar für 1819 S. 256 habe ich angegeben, dass kohlensaures Kali, mit Kupferoxyd geglüht, Kohlensäuregas giebt, welches beim fortgesetzten Glühen entwickelt wird, anfänglich ziemlich rasch, dann im abnehmenden Verhältniss. Diese Angabe ist von Fellenberg*) untersucht worden, welcher gefunden hat, dass Kupferoxyd kein Kohlensäuregas aus kohlensaurem Kali entwickelt, weder in Glas noch in Platin geglüht. Ich habe Fellenberg's Versuch wiederholt und ihn richtig gefunden. Fellenberg hält es für wahrscheinlich, dass das fehlerhafte Resultat entweder von der Gegenwart von Bicarbonat in dem kohlensauren Kali oder von Salpetersäure in dem Kupferoxyde hergekommen sei. Vielleicht dürfte keins von beiden von einem einigermassen geübten Chemiker vermuthet werden. Meine Versuche wurden in einer kleinen Retorte von ächtem Porcellan angestellt, wobei die Kohlensäure durch Kieselsäure und Thonerde aus dem Kali, welches damit in Berührung kam, ausgetrieben wurde, und wodurch ich verleitet wurde, die Wirkung dem Kupferoxyd zuzuschreiben.

Borsaures Kali.

Laurent**) hat drei Borate von Kali dargestellt und analysirt, nämlich:

1. *Sexborat*, $\dot{K}\ddot{B}^6 + 10\dot{H}$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Kalihydrat in der Wärme mit Borsäure sättigt, bis sie neutral wird, oder

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 449.

**) Annal. de Ch. et de Phys. XLVII. pag. 215.

Digitized by Google

auf Lackmus zu reagiren anfängt. Beim Erkalten schiesst es in glänzenden, vierseitigen, platten, rhombischen Prismen an. Es wird in der Luft nicht verändert, löst sich schwierig in kaltem, aber leichter in kochendem Wasser auf, ist neutral im Geschmack, reagirt aber schwach alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Die Analyse stimmte mit der Formel wohl überein.

2. *Triborat*, $\dot{K}\ddot{B}^3 + 8\dot{H}$, wird erhalten, wenn man zu der Lösung des vorhergehenden Kalihydrat setzt, bis die Flüssigkeit alkalisch wird. Beim Erkalten schiesst zuerst eine Rinde vom Sexborat an, und aus der Mutterlauge darauf das Triborat in rectangulären Prismen, mit zweiseitiger Zuspitzung, welches jedoch an den Ecken mit zwei kleineren Flächen abgestumpft ist. Es schmilzt leicht, bläht sich aber wenig auf.

3. *Biborat*, $\dot{K}\ddot{B}^2 + 5\dot{H}$, wird aus dem Vorhergehenden erhalten, wenn noch mehr Kali zugesetzt wird. Es schiesst in sechsseitigen Prismen an, seltener in Dodecaëdern, die aus doppelt sechsseitigen Pyramiden gebildet sind, oder in Rhomboëdern, schmeckt alkalisch, schmilzt und bläht sich wie Borax auf.

Wolframsaures Kali mit wolframsaurem Wolframoxyd.

Laurent*) hat ferner versucht, mit Kali dieselbe glänzende Verbindung hervorzubringen, welche Wöhler mit wolframsaurem Natron, das im Schmelzen mit Säure übersättigt ist, durch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas erhalten hatte, und von der Malaguti gezeigt hat, dass sie ein Doppelsalz von wolframsaurem Natron und wolframsaurem Wolframoxyd ist (Jahresb. 1837

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 219.

Digitized by Google

S. 105). Es glückte leicht, das Kalisalz auf dieselbe Weise hervorzubringen. Wenn der unzersetzte Theil des Salzes in Wasser aufgelöst wurde, blieb das Kali-Doppelsalz in kleinen Nadeln von metallischem, rothviolettem Kupferglanz von ausgezeichneter Schönheit zurück, besonders im Sonnenlicht betrachtet. Sie wurden blau, wenn sie mit einem Polirstein gerieben wurden, was nach Laurent auch mit dem Natronsalze der Fall ist.

Essigsaures Kali mit Jod.

Grundner*) hat gefunden, dass essigsaures Kali, mit Jod zusammengerieben, tief blau wird. Buchner d. J. hat diesen Versuch bestätigt und gefunden, dass das Salz kupferroth wird, wenn man es mit dem Polirstein reibt. Durch Wasser wird die Farbe zerstört, die Lösung ist braun. Andere essigsaure Salze, z. B. essigsaures Natron, Kalkerde und Bleioxyd brachten diese Reaction nicht hervor, die hinsichtlich ihrer Natur noch unbekannt ist.

Natronsalze. Jodnatrium.

Preuss**) hat bemerkt, dass, wenn man Jodnatrium aus Natronhydrat bereitet, indem man dieses mit Jod sättigt, und das dadurch erhaltene, aus Jodnatrium und jodsaurem Natron gemischte Salz glüht, Jod weggeht, und man ein Salz bekommt, welches leichter anschiesst, als reines Jodnatrium, und woraus auch verdünnte Säuren alles Jod als dunkelgraues Metallpulver fällen. Liebig***) hat gezeigt, dass bei dieser Gelegenheit aus dem jodsauren Natron das von Magnus entdeckte basische unterjodigsaure Natron, Na^2J,

*) Buchner's Repert. Z. R. 209 und 212.

**) Annalen der Pharmacie XXVI. pag. 95.

***) Das. XXVII. pag. 43.

gebildet wird, was sich erst in strenger Weissglühhitze zersetzt. Dieses Salz wird beim Auflösen zersetzt, wobei es jodsaures Natron und Jodnatrium liefert, und aus der Lösung schiesst das Doppelsalz von jodsaurem Natron und Jodnatrium an. Beim Vermischen mit einer verdünnten Säure wird die Jodsäure von dem Natrium des Jodnatriums zersetzt, und das Jod aus beiden gefällt.

Kochsalz mit oxalsaurem Ammoniak und mit freier Oxalsäure.

v. Kobell*) hat bemerkt, dass Kochsalz mit oxalsaurem Ammoniak vermischt, damit zur Trockne verdunstet und geglüht, Salmiakdämpfe giebt, und Kochsalz mit kohlensaurem Natron vermischt zurücklässt. Wird dieses Verfahren bei Mineralanalysen angewandt, wobei man den Gehalt an Alkali zu bestimmen hat, so muss es einen Fehler veranlassen, im Fall das Kochsalz gewogen wird, ohne vorher mit Salzsäure gesättigt, und aufs Neue eingetrocknet worden zu sein. v. Kobell vermuthet, dass dieser Fehler oft begangen sei. Freie Oxalsäure, zu einer Lösung von Kochsalz gemischt und damit zur Trockne verdunstet, entwickelt dabei Salzsäure, und das Kochsalz bleibt nach dem Glühen mit viel kohlensaurem Natron vermischt zurück. Döbereiner**) hat im Zusammenhange hiermit gezeigt, dass Oxalsäure aus einer Lösung von Kochsalz in Alkohol sogleich zweifach oxalsaures Natron fällt.

Salpetersaures Natron. Anwendung desselben zur Bereitung von Salpetersäure.

Wittstein***) hat gezeigt, dass, wenn das salpetersaure Natron oder der sogenannte Chilisalpeter zur Bereitung von Salpetersäure, nach den

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 379.

**) Das. XV. pag. 317.

***) Buchner's Repert. Z. R. XIV. pag. 289.

Digitized by Google

Verhältnissen für gewöhnlichen Salpeter, angewandt wird, sich die Masse sehr aufbläht und die Säure mehr zersetzt wird, als es bei der Anwendung des Kalisalpeters der Fall ist. Wird die Schwefelsäure dagegen vor der Anwendung mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt, so geht die Destillation leicht von statten und man erhält eine unbedeutend reducirte Säure von 1,4 specif. Gewicht. Die Ursache davon ist, dass das leicht fliessende zweifach schwefelsaure Kali nur 1 Atom Wasser enthält, das zweifach schwefelsaure Natron aber 4 Atome, daher es strebt, von der Salpetersäure so viel Wasser wegzunehmen, als es kann, wobei die Salpetersäure durch den Verlust ihres Wassers zersetzt wird.

Phosphorsaures Natron enthält oft Arsenik.

Otto*) hat gezeigt, dass das phosphorsaure Natron oft mit Arsenik verunreinigt ist, was immer zu befürchten steht, seitdem der Phosphor so oft arsenikhaltig erhalten wird. Als die Apotheker des Orts, wie vorgeschrieben war, ihr phosphorsaures Natron mit Schwefelwasserstoff prüften, um damit das Arsenik, wenn es vorhanden wäre, zugleich abzuscheiden, zeigte sich, dass alles bei diesen Apothekern vorräthige phosphorsaure Natron arsenikhaltig war. Dieser Umstand ist für den medicinischen Gebrauch dieses Salzes, zumal da es in grossen Dosen gegeben wird, genau zu beachten.

Kieselsaures Natron.

Fritzsche**) hat ein krystallisirtes kieselsaures Natron erhalten, als er in einer Lauge von Natronhydrat durch Kochen eine, dem in der Lauge

*) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 238.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 13.

Digitized by Google

enthaltenen Natron an Gewicht gleichkommende Menge von Kieselsäure auflöste; nach dem Erkalten erstarrte es nach einigen Tagen zu einem Aggregat von kleinen Krystallen, deren Form dem prismatischen System angehört. Es veränderte sich in der Luft nicht, unter eine Glocke neben Schwefelsäure gestellt, verwittert es aber allmälig durch und durch. Bis zu $+ 100^{0}$ erhitzt, schmilzt es zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die mehrere Tage zum Erstarren bedarf. Es scheint mit zweierlei Wassergehalt erhalten werden zu können, und ist nach der Formel $\dot{N}a^{3}\,\ddot{S}i^{2} + 18\,\dot{H}$ oder $+ 27\,\dot{H}$ zusammengesetzt. Das erstere von diesen wird in kugelförmigen Massen erhalten, die auf der Oberfläche mit Krystallen überstreut sind.

Natron verbunden mit Thonerde und mit Eisenoxyd.

Graf Schaffgotsch*) hat gefunden, dass, wenn man kohlensaures Natron stark mit Thonerde oder mit Eisenoxyd glüht, aus dem Natronsalz eine Menge von Kohlensäure ausgetrieben wird, deren Gewicht 1 Atom für jedes Atom Thonerde oder Eisenoxyd entspricht, wodurch $\dot{N}a\ddot{A}l$ und $\dot{N}a\ddot{F}$ gebildet werde. Die Thonerdeverbindung ist löslich in Wasser; aber das Eisenoxydnatron, welches schwer schmelzbar und leberbraun gefärbt ist, wird nicht allein durch die Kohlensäure der Luft, sondern auch durch Wasser zersetzt, welches Natronhydrat bildet und das Eisenoxyd abscheidet. Thénard's und Gay-Lussac's bekannte Methode, Kalium oder Natrium zu reduciren, beruht auf einer Verwandtschaft zwischen dem Alkali und dem Eisenoxydul.

---

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 117.

Digitized by Google

Winter*) hat durch Auflösen des kohlensauren Lithions in reiner Essigsäure das essigsaure Lithion krystallisirt erhalten. Die tafelförmigen Krystalle sind ungleichschenklige, platte, vierseitige Pyramiden, die dem prismatischen System angehören. Sie erhalten sich in trockner Luft, lösen sich bei + 15° in 0,28 ihres Gewichts Wasser und 4,64 Th. Alkohol von 0,81. Bei + 19° fängt es an in seinem Krystallwasser zu schmelzen; bei + 108° bläht es sich auf und erstarrt, und bei einer etwas höheren Temperatur schmilzt das wasserfreie Salz. Beim Erkalten erstarrt es wieder zu einer weissen, undurchsichtigen Masse. Es enthält 4 Atome Krystallwasser. — Essigsaures Lithion.

Bineau**) hat die Zusammensetzung von Jodammoniak untersucht, und gefunden, dass 100 Th. Jod 20,4 Th. Ammoniakgas absorbiren, was er in relativen Volumen zu 1 Vol. Jod und 3 Vol. Ammoniakgas berechnet, in welchem Fall 100 Gewichtstheile Jod 20,38 Th. Ammoniak aufnehmen müssten. Es ist schwer zu sagen, welchen Werth diese Analyse hat. Es ist klar, dass eine so beschaffene Verbindung mehr Ammoniak enthält, als zur Sättigung des Jods mit Ammonium erfordert wird, wenn Wasser hinzukommt. Es kann also nicht diese Verbindung sein, aus der sich Jodammonium und Jodstickstoff bilden. — Ammoniaksalze. Jodammoniak.

Millon***) fand dagegen, dass 100 Th. Jod nicht mehr als 9,4 Th. Ammoniakgas aufnehmen. Wenn dieses etwas zu wenig ist, und 10,19 sein

*) Pharm. Centralblatt 1838. S. 466.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 225.

***) Das. LXIX. pag. 84.

Digitized by Google

muss, so weist Millon's Versuch aus, dass es aus 2 Vol. Jod und 3 Vol. Ammoniak besteht. Hier bleibt Jod im Überschuss und es kann Jodstickstoff gebildet werden. Millon glaubt beweisen zu können, dass Jodammoniak nichts anderes ist, als eine Verbindung von Jodammonium mit Jodstickstoff, dadurch, dass wenn ein Gemisch von trocknem Jodammonium und Jodstickstoff zum Jodammoniak gesetzt wird, sich beide darin zu einem schwarzen Liquidum auflösen, welches alle die Eigenschaften besitzt, um Jodammoniak zu sein.

Jodcyan-ammoniak.

Bineau *) hat von den Verbindungen des Cyans mit Salzbildern verschiedene Ammoniakverbindungen hervorgebracht.

Jodcyanammoniak. Lässt man Jodcyan, CyJ, in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas verweilen, so wird das Gas sehr langsam eingesogen, es geht oft eine Woche darauf hin, bevor die Absorption beendet ist. Die Verbindung ist flüssig, rothgelb und besteht aus $3NH^3 + CyJ$. Sie verliert Ammoniak in der Luft und schiesst in krystallinischen Blättern an. Dasselbe geschieht in einem Destillationsapparate bei $+ 50^0$. Die feste Verbindung, welche dann zurückbleibt, ist $NH^3 + CyJ$., und hat $\frac{2}{3}$ vom Ammoniak verloren. Die letztere kann als neutral, und die erstere als basisch betrachtet werden. Wird die neutrale Verbindung in einem Destillationsgefäss über der Lampe erhitzt, so liefert sie Jodammonium, ein wenig Jod durch den Einfluss der Luft, und lässt

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 234.

einen gelben Rückstand zurück, welcher Melon ist (Jahresb. 1836 S. 112).

Chlorcyanammoniak. Gasförmiges Chlorcyan und Ammoniakgas verdichten sich einander, und die neue Verbindung setzt sich in weissen, krystallinischen Körnern ab. 1 Vol. Chlorcyan verdichtet 2 Vol. Ammoniakgas. Diese Körner bestehen also aus $2NH^3 + CyCl$. Sie haben keinen Geruch und scheinen in der Luft nicht verändert zu werden. Von Wasser werden sie in Salmiak und Cyanammonium zersetzt, und bei der trocknen Destillation geben sie Ammoniak und Salmiak, während Melon zurückbleibt. Chlorcyan-ammoniak.

Bromcyanammoniak wird, wie das Jodcyanammoniak gebildet, aber die Bildung geht schneller vor sich. Es enthält 3 Atome Ammoniak auf 1 Atom Bromcyan. Bromcyan-ammoniak.

Mohr*) hat eine einfache Art angegeben, um aus Schwefelbarium salpetersaure Baryterde darzustellen. Man filtrirt die Lösung von Schwefelbarium kochendheiss, und vermischt sie mit einer concentrirten warmen Lösung von Chilisalpeter in einigem Überschuss. Beim Erkalten schiesst daraus salpetersaure Baryterde an, und in der Lösung bleibt Schwefelnatrium mit sehr wenig salpetersaurer Baryterde zurück, aus der man, wenn man will, kohlensaure Baryterde durch kohlensaures Natron ausfällen kann. Die salpetersaure Baryterde wird durch Umkrystallisirung gereinigt. Salpetersaure Baryterde.

Johnston**) hat eine schwefelsaure Kalkerde Schwefelsaure Kalkerde.

*) Annal. der Pharmacie XXV. pag. 290.

**) L. and E. Phil. Mag. XIII. p. 325.

untersucht, die sich aus dem Wasser in einer Dampfmaschine abgesetzt hatte, die mit 2 Atmos. Druck arbeitete und das Wasser aus einer Grube bekam. Es bildete sich darin mit der Zeit eine Kruste, die aus kleinen, feinen Krystallen und $\frac{1}{5}$ Proc. eines färbenden organischen Stoffs bestand. Diese Krystalle waren schwefelsaure Kalkerde mit 6,435 Procent Krystallwasser, entsprechend der Formel $2\dot{C}a\dddot{S}+\dot{H}$ oder $\dot{C}a\dddot{S}+\dot{C}a\dddot{S}\dot{H}$.

Neue basische schwefelsaure Thonerde.

Rammelsberg*) hat ein Thonerdesalz untersucht, welches sich aus einer mit Thonerdehydrat so völlig als möglich gesättigten verdünnten Schwefelsäure abgesetzt hatte, nachdem sie einige Jahre in einer vollen und verschlossenen Flasche stehen geblieben war. Es bildete eine krystallinische Kruste, zusammengesetzt aus kleinen feinen Prismen, die sich unter dem Microscop alle von einerlei Art zeigten. Das Salz war löslich in 30,8 Th. kochenden und 114 Theilen kalten Wassers. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus $\ddot{A}l\dddot{S}^2+\ddot{A}l\dddot{S}+30\dot{H}$, und war also eine Verbindung der bereits bekannten basischen Salze.

Metallsalze. Jodzink.

Rammelsberg**) hat das Jodzink und einige seiner Doppelsalze untersucht. Das Jodzink schiesst in Krystallen an, die dem regulären System angehören, in Combinationen von Würfeln und Octaëdern. Diese enthalten kein Wasser. Man bekommt sie, wenn eine Lösung von Jodzink unter einer Glasglocke über Schwefelsäure stehen gelassen wird.

Das Jodzink giebt beim Vermischen mit den Jodverbindungen von Kalium, Natrium, Ammo-

---

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 583.

**) Das. XLIII. pag. 665.

Digitized by Google

nium, Barium, Calcium und Magnesium Doppelsalze, die, bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einer Glocke über Schwefelsäure, allmälig in regelmässigen Krystallen anschiessen, die aber in der Luft so schnell zerfliessen, dass ihre Form nicht genauer bestimmt werden kann. Die vier ersten von diesen bestehen aus $KJ + 2 Zn J$, $Na J + Zn J + 3 \dot{H}$, $NH^4 J + Zn J$, $Ba J + 2 Zn J$. Die Jodüre von Kalium und Barium nehmen also 2 Atome Jodzink auf.

Chlorzink-Ammoniak.

Kane*) giebt an, dass 2 verschieden krystallisirende Verbindungen des Chlorzinks mit Ammoniak existiren, von denen die eine in Schuppen mit Talkglanz, und die andere in schönen, vierseitigen, glänzenden Prismen anschiesst. Beide unterscheiden sich durch den Gehalt an Chlorzink. Die erstere ist $= Zn Cl + 2 NH^3 + \dot{H}$, die andere $= 2 (Zn Cl + NH^3) + \dot{H}$. Die erstere derselben verliert in der Luft 1 Doppelatom Ammoniak und das Atom Wasser, so dass davon $Zn Cl + NH^3$ in Gestalt eines weissen Pulvers zurückbleibt. Das letztere verliert auch ein Doppelatom Ammoniak und das Wasser, so dass davon $2 Zn Cl + NH^3$ zurückbleibt, in Gestalt einer weissen Masse, die leicht schmelzbar ist, und darauf zu einem gummiähnlichen Körper erstarrt. Dieselbe Verbindung wird aus der ersteren durch Erhitzen erhalten. Die gummiähnliche Verbindung kann sublimirt werden.

Werden diese Verbindungen mit Wasser behandelt, so lassen sie einen weissen pulverförmi-

---

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 279.

Digitized by Google

gen Körper ungelöst zurück, welcher besteht aus $Zn\,Cl + 6\dot{Zn} + 10\dot{H}$. Wird dieser bis zu $+ 100^0$ erhitzt, so verliert er 1 Atom Wasser, bei $+ 143^0$ verliert er noch 3, so dass er dann aus $Zn\,Cl + 6\dot{Zn}\dot{H}$ zusammengesetzt betrachtet werden kann; bei $+ 260^0$ verliert er seinen ganzen Wassergehalt.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Kane hat ferner, im Zusammenhange hiermit, das schwefelsaure Zinkoxyd-Ammoniak untersucht, welches nach seinen Versuchen besteht aus: . . . . $\dot{Zn}\dddot{S} + 2NH^3 + 3\dot{H}$.

An der Luft verwittert es, verliert 2 Atome Wasser und lässt zurück: . . . $\dot{Zn}\dddot{S} + 2NH^3 + \dot{H}$.

Bis zu $+ 100^0$ erhitzt, verliert es 1 Atom Ammoniak und wird zu: . . . . $\dot{Zn}\dddot{S} + NH^3 + \dot{H}$.

Durch Erhitzen bis zu $+ 143\frac{1}{3}$ wird es weiter verwandelt in: $\dot{Zn}\dddot{S} + NH^3$.

Darüber hinaus erhitzt, verliert es die Hälfte vom Ammoniak und wird zu . . $2\dot{Zn}\dddot{S} + NH^3$.

Bei noch höherer Temperatur kann das Ammoniak nicht ausgetrieben werden, ohne gleichzeitige Zersetzung des Zinksalzes.

Wird das bis zu $+ 143^0$ erhitzte Salz mit Wasser behandelt, so lässt es $\dot{Zn}\dddot{S} + 6\dot{Zn} + 12\dot{H}$ zurück, welches in der Luft $\frac{3}{4}$ von seinem Wasser verliert, und zu $\dot{Zn}\dddot{S} + 6\dot{Zn} + 3\dot{H}$ zerfällt.

Diese Zusammenstellungen sind ganz interessant; es kommt nun darauf an, mit welcher Genauigkeit die Bestimmungen gemacht sind, was aus den Angaben nicht zu ersehen ist.

Digitized by Google

Cyaneisenverbindungen.

Pelouze*) hat gefunden, dass, wenn man in eine Lösung von gelbem oder rothem Cyaneisenkalium Chlorgas leitet bis zur Verwandlung des Kaliumsalzes in Chloreisenkalium, eine Flüssigkeit erhalten wird, die nach Chlorcyan, Chlor und Blausäure riecht, und bis zum Kochen erhitzt, ein grünes Pulver absetzt, welches ein Gemisch oder eine Verbindung ist von einer bis jetzt unbekannten Cyaneisenverbindung mit Eisenoxyd. Wird der gewaschene Niederschlag der Luft ausgesetzt, so wird er allmälig blau und bildet Berlinerblau. Bei + 180° verliert er Wasser und Cyan, und färbt sich nach wenigen Augenblicken prächtig violett blau.

Wird er mit starker Salzsäure gekocht, so löst sich das Eisenoxyd daraus auf; man hat ihn damit hinreichend gekocht, wenn die saure Flüssigkeit in Wasser getropft nicht mehr blau wird. Das dann Ungelöste ist das neue Cyaneisen. Es ist ein grünes Pulver, welches nach dem Abwaschen der Säure im luftleeren Raume getrocknet wird. Es besteht nun aus $Fe\overline{Cy} + \overline{Fe}\overline{Cy}^3 + 4\dot{H}$. Es ist so zusammengesetzt, dass, wenn das Cyan darin gegen Sauerstoff vertauscht wird, Eisenoxydoxydul entsteht, während aus dem Wasserstoff und dem Cyan genau Cyanwasserstoffsäure entstehen würde.

In der Luft verwandelt es sich allmälig in Berlinerblau. Mit Salzsäure, selbst rauchender, kann es lange gekocht werden, ohne dass es zerstört wird. Ein Theil, welcher aufgelöst wird, giebt ausser Blausäure, Chlorür und Chlorid.

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 40.

Chlor wirkt noch schwächer darauf. Kaustische Alkalien scheiden Eisenoxyd ab, und bringen ein Gemisch von gelbem und rothem Cyaneisenkalium hervor. Von 6 Atomen grünem Eisencyanür-Cyanid werden 5 Atome $\ddot{F}e$, 1 Atom $FeCy^3 + 3K\bar{C}y$ und 6 Atome $Fe\bar{C}y + 2K\bar{C}y$ gebildet.

Verbrennungs-Producte der Cyaneisenverbindungen mit alkalischen Cyanüren.

Campbell*) hat gezeigt, dass die Verbindungen der Cyanüre der Alkalien und alkalischen Erden mit Eisencyanür durch Verbrennen in offener Luft in cyansaure Salze und das Eisencyanür in Eisenoxyd verwandelt werden. Da dieses mit eisenfreien Verbindungen nicht geschieht, so glaubt er, dass sich dadurch ein Einfluss der Gegenwart des Eisens erweise**). Nach ihm ist die beste Bereitungs-Methode des cyansauren Kalis, wasserfreies Blutlaugensalz in einem offenen Gefäss von Eisen zu glühen und dabei mit einem eisernen Spatel beständig umzurühren, worauf das cyansaure Kali auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol ausgekocht wird.

Das Doppelcyanür von Kalium, Calcium und Eisen verbrennt wie Zunder und lässt cyansaures Kali, cyansaure Kalkerde und Eisenoxyd zurück. Wird die Lösung der Cyanate in Alkohol dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird sie roth, und wird die Flüssigkeit im Sonnenschein abgedunstet, so schiesst daraus ein rothes Salz an. Diese rothe Farbe vergeht beim Erhitzen bis zu + 50°, kömmt

*) Annal. der Pharmacie, XXVIII. pag. 52.

**) Die Wirkung besteht nicht in einer directen Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, sondern wahrscheinlich ist es das sich bildende Eisenoxyd, welches die Oxydation des Cyankaliums bewirkt. W.

Digitized by Google

aber im Sonnenschein wieder; sie gehört nicht der cyansauren Kalkerde an, sondern sie beruht auf einer neugebildeten fremden Einmischung, die sich ebenfalls bildet, wenn das Salz in einer Retorte gebrannt wird, und Cyankalium und Cyancalcium zurücklässt. Das Färbende konnte nicht isolirt werden. Campbell hat diese rothe Farbe mit verschiedenen anderen rothen Färbungen der Cyanverbindungen verglichen, aber sie hatte nicht dieselbe Natur, wie diese.

Er fand, dass das Kalium-Calcium-Doppelsalz in einer salzhaltigen Flüssigkeit so schwerlöslich ist, dass z. B. $\frac{1}{5000}$ Kalkerde davon angezeigt wird in einer Flüssigkeit, die mit trocknem Cyaneisenkalium gesättigt wird. Nachdem das Doppelsalz gebildet ist, leisten auch Salpeter, Kochsalz und Salmiak dieselben Dienste, wenn man damit die Flüssigkeit sättigt.

Scheerer*) hat das basische Eisensalz untersucht, welches beim Kochen aus einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gefällt wird. Es ist $\ddot{\bar{F}}{}^3 \dddot{S}$, von dem 2 Atome mit 9 Atomen Wasser verbunden sind. Vielleicht kann es aus 2 basischen Salzen bestehen $= (\ddot{\bar{F}}e^2\dddot{S} + \dot{\bar{H}}) + (\ddot{\bar{F}}e^4\dddot{S} + 8\dot{\bar{H}})$, unter sich verbunden, gleichwie das vorhin erwähnte basische Thonerdesalz, wozu hier die Atomzahl des Wassergehalts gegründete Vermuthung giebt. Dieses Salz ist nach dem Trocknen ochergelb, mehr oder weniger hell, je nachdem es aus einer mehr oder weniger verdünnten Lösung gefällt worden ist. Bei einer Temperatur, — Basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

*) Poggendorff's Annalen XLIV. pag. 453.

die nicht bis zum Glühen zu gehen braucht, verliert es sein Wasser und wird dunkelbraun.

Je mehr die Lösungen verdünnt sind, desto grösser ist die Quantität, welche von diesem Salz beim Kochen hervorgebracht wird, und je niedriger die Temperatur ist, bei der die Flüssigkeit anfängt getrübt zu werden. 1 Th. Salz, in 100 Th. Wasser gelöst, wird bei $+76^0$ getrübt, in 200 Th. bei $+56^0$, in 400 Th. bei $+47^0$, in 800 Th. bei $+40^0$, und in 1000 Th. bei $+38^0$, in 10000 Th. bei $+14^0$. Eine Auflösung in 200 Th. Wasser hält nach beendigter Fällung während dem Kochen $\frac{1}{2}$ vom Eisenoxyd zurück, in 400 Th. $\frac{1}{4}$, in 800 Th. $\frac{1}{8}$, und in 1000 Th. $\frac{1}{10}$, oder ungefähr so.

Doppelsalz von kohlensaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron.

Bei meinen Versuchen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde ein Doppelsalz von kohlensaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron erhalten, als salpetersaures Bleioxyd in überschüssiges kohlensaures Natron getröpft, damit gekocht und ausgewaschen wurde. Nach der Analyse bestand das Salz aus $\dot{N}a\ddot{C} + 4\dot{P}b\ddot{C}$.

Salpetersaures und oxalsaures Bleioxyd.

Dujardin und Johnston*) haben, jeder von seiner Seite, ein Doppelsalz von salpetersaurem und oxalsaurem Bleioxyd hervorgebracht, welches aus $\dot{P}b\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + \dot{P}b\dddot{C} + 2\dot{H}$ besteht, und welches auf mehrfache Weise erhalten wird, am besten aber, wenn man oxalsaures Bleioxyd in warmer Salpetersäure auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei das Doppelsalz in farblosen, rhomboëdrischen Tafeln anschiesst. Es behält seinen Wassergehalt bei $+100^0$, verliert ihn aber

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 508.

Digitized by Google

bei $+ 260^0$, worüber es anfängt zersetzt zu werden. Kaltes Wasser zersetzt es und lässt oxalsaures Bleioxyd zurück. Von warmem Wasser wird ein wenig von dem Doppelsalze aufgenommen, was sich beim Erkalten wieder absetzt.

Johnston fand, dass aus einem warmen Gemisch von Oxalsäure mit Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure und Bernsteinsäure die Oxalsäure abgeschieden werden konnte, wenn eine warme und saure Lösung von salpetersaurem Bleioxyd zugesetzt wurde, wobei oxalsaures Bleioxyd mit sehr wenig von dem Doppelsalze niederfiel, welches nach dem Auswaschen reines oxalsaures Bleioxyd, mit dem ganzen Gehalt an Oxalsäure, zurückliess.

Kupferchlorid-Ammoniak. Das Kupferchlorid - Ammoniak ist von Kane *) untersucht worden. Es ist $= Cu\bar{C}l + 2\bar{N}H^3 + \dot{\bar{H}}$. Durch Wasser wird es zersetzt, wobei es ein basisches Chlorid von $Cu\bar{C}l + 4\dot{C}u + 6\dot{\bar{H}}$ zurücklässt, was 1 Atom Kupferoxyd und 2 Atome Wasser mehr ist, als in dem gewöhnlichen Braunschweiger - Grün.

Schwefelcyankupfer. Claus **) hat gefunden, dass, wenn schwefelsaures Kupferoxyd in verdünnter Lösung mit Schwefelcyankalium vermischt wird, man Kupfersulfocyanür bekommt, in Gestalt eines weissen Niederschlags, dass man aber beim Vermischen warmer Lösungen einen schwarzen Niederschlag erhält, welcher das Schwefelcyanid ist. Es besteht aus $Cu\overset{\prime\prime}{\bar{C}}y$ oder vielleicht richtiger aus $\overset{\prime}{C}u\overset{\prime}{\bar{C}}y$.

Durch Wasser wird es in Sulfocyanür und in

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 277.

**) Das. XV. p. 401.

Schwefelcyanwasserstoffsäure zersetzt, jedoch nicht auf einmal, sondern langsam, und daher wird es beim Waschen zersetzt. Auch Alkohol zersetzt es durch seinen Wassergehalt. Von Ammoniak wird es mit blauer Farbe aufgelöst. Kali zersetzt es mit Zurücklassung eines grünen Gemisches von $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ und $\dot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{u}\dot{\bar{\mathrm{H}}}$. Bei der trocknen Destillation, die schon bei $+ 100^0$ anfängt, liefert es ein wenig Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff, und es bleibt eine braune Masse zurück, die nach Behandlung mit Königswasser in dem Rückstande Melon zurücklässt. Von einer concentrirten Lösung von Schwefelcyankalium wird es mit brauner Farbe unter Brausen aufgelöst, wobei sich Schwefelcyanwasserstoffsäure entwickelt. Wasser fällt dann daraus Sulfocyanür.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak besteht nach Kane*) aus $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}} + 2\bar{\mathrm{N}}\mathrm{H}^3$, ohne Wasser. Es explodirt beim Erhitzen.

Knallkupfer.

Eine andere explodirende Verbindung, deren Bereitung und übrige Eigenschaften noch nicht angegeben sind, ist ebenfalls von Kane angeführt. Sie soll bestehen aus $3\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u} + 2\bar{\mathrm{N}}\mathrm{H}^3 + 6\dot{\bar{\mathrm{H}}}$. Bei der Explosion lässt sie metallisches Kupfer zurück.

Cyanquecksilber mit Chlorüren.

Brett**) hat die Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Chlorüren von Natrium, Ammonium, Barium, Strontium und Calcium untersucht. Sie werden erhalten, wenn man Cyanquecksilber und eins von diesen Chlorüren in angemessenem Verhältniss in Wasser auflöst und die Lösung

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 277.

**) Das. XIV. pag. 118.

zur Krystallisation verdunstet. Diese Salze sind löslich in wasserhaltigem Alkohol. Sie bestehen alle aus 1 Atom von jedem Bestandtheil $= Hg\,\text{Ȼ}y + R\,\text{Ȼ}l$.

Alle diese Salze schiessen in platten vierseitigen Prismen an, die von Calcium und Magnesium zerfliessen nicht in der Luft.

Quecksilbersuperjodid.

Hunt *) hat gefunden, dass durch Sättigung einer Lösung von Jodkalium mit Jod und Fällung der Flüssigkeit mit Quecksilberchlorid ein brauner Niederschlag erhalten wird, welcher $Hg\,J^5$ ist. Er verliert den Überschuss von Jod an der Luft oder beim Erhitzen. Er ist löslich in einer concentrirten warmen Lösung von Kochsalz und schiesst daraus beim Erkalten in schwarzen Nadeln an.

Quecksilbersulfocyanid mit Schwefelcyankalium.

Claus **) hat ein Doppelsalz von Quecksilbersulfocyanid mit Schwefelcyankalium erhalten, als er das letztere Salz mit Calomel und Wasser rieb, wobei sich ein schwarzes Pulver, welches metallisches Quecksilber war, abschied. Die filtrirte und verdunstete Lösung gab zuerst tafelförmige, gelbe Krystalle von diesem Doppelsalz und darauf Chlorkalium in Würfeln oder Octaëdern, verunreinigt mit dem vorhergehenden. In kochendem Alkohol aufgelöst, schiesst das Doppelsalz in farblosen strahligen Krystallen an. Die Zusammensetzung des Salzes ist jedoch unverändert. Es besteht aus $\acute{K}\,\acute{\text{Ȼ}}y + 2\acute{H}g\,\acute{\text{Ȼ}}y$. Aus der Auflösung dieses Salzes fällt Ammoniak ein gelbes Pulver, welches aus $\acute{H}g\,\acute{\text{Ȼ}}y + 2\ddot{H}g$ besteht und also Quecksilberoxyd-Sulfocyanid ist. Dieses Salz wird bei $+180^{0}$

---

*) L. and E. Phil. Mag. XII. p. 125.

**) Das. XV. pag. 409.

Digitized by Google

mit einer explosionsartigen Heftigkeit zersetzt, wobei Quecksilber und Schwefelquecksilber entwickelt werden und Melon zurückbleibt.

Kane*) hat den weissen Körper untersucht, welcher erhalten wird, wenn man neutrales oder basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Ammoniak behandelt. Er ist eine Verbindung von Quecksilberamid mit basischem schwefelsaurem Quecksilberoxyd $= \dot{Hg}^3 \dddot{S} + Hg\bar{N}H^2$.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Verbindungen davon mit Ammoniak.

Kane hat ferner gefunden, dass salpetersaures Quecksilberoxyd, wie Mitscherlich d. J. gefunden hat, $= \dot{Hg}^2\ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$ ist. Aber Kane hat noch zwei andere basische Salze gefunden, nämlich $\dot{Hg}^3\ddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$ und $\dot{Hg}^6\ddot{\bar{N}}$.

Der Niederschlag, welchen Ammoniak in salpetersaurem Quecksilberoxyd hervorbringt, ist, wenn das Gemisch kalt war und das Ammoniak nicht im Überschuss hinzukam, $= \dot{Hg}^3\ddot{\bar{N}} + \bar{N}H^3$, wie schon Mitscherlich d. J. gefunden hatte. Wird er aber aus einer warmen Flüssigkeit gefällt, so ist er $= \dot{Hg}^3\ddot{\bar{N}} + Hg\bar{N}H^2$, d. h. das Ammoniak des vorhergehenden ist durch 1 Äquivalent Quecksilberamid ersetzt.

Wird das erstere von diesen mit Ammoniak gekocht, so löst es sich darin auf, und aus der Lösung fällt dann ein krystallinischer Körper nieder, welcher aus $\dot{Hg}^4\ddot{\bar{N}} + 3\bar{N}H^6 + 3\dot{\bar{H}}$ besteht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Kane hat gefunden, dass das farblose salpetersaure Quecksilberoxydul $= \dot{\bar{Hg}}\ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$ ist, und der gelbe Niederschlag, welchen Wasser daraus abscheidet, $= \dot{\bar{Hg}}^2\ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 459.

Digitized by Google

Den sogenannten *Mercurius solubilis Hahnemanni* betrachtet Kane als $\dot{\text{Hg}}^2\ddot{\ddot{\text{N}}} + \text{NH}^3$.

Ich habe diese Verbindungen nach den gewöhnlichen Ansichten dargestellt. Ich habe im Vorhergehenden S. 243 angeführt, dass Kane damit nicht übereinstimmt. Ein Beispiel seiner Ansicht giebt die folgende Formel für die letztgenannte Verbindung $= \text{NH}^3\ddot{\ddot{\text{N}}} + 2\dot{\text{Hg}}$.

Borsaures Quecksilberoxyd.

Über den im vorigen Jahresberichte S. 195 angeführten Umstand, dass Borsäure und Quecksilberoxyd auf nassem Wege nicht verbunden werden können, sind neue Versuche angestellt worden von Buchner d. J. *) und Gossmann, so wie auch von Anthon **), deren Resultate die früheren vollkommen bestätigen.

Goldcyanür.

Defferre ***) hat folgende Bereitungsmethode des Cyangoldes angegeben. 1 Theil Gold wird in 5 Th. Königswasser aufgelöst und zu dieser Lösung $1\frac{1}{2}$ Th. Quecksilbercyanid gesetzt. Die Lösung wird im Wasserbade verdunstet und während des Eintrocknens beständig mit einem Glasstab umgerührt, bis die Masse gelb geworden ist. Der Zweck dabei ist, Goldchlorür hervorzubringen, welches seine Bestandtheile mit denen des Quecksilbercyanids austauscht. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen, welches vorher mit einigen Tropfen Königswasser sauer gemacht worden ist, um das Gold aufzulösen, welches sich durch die Zersetzung des Goldchlorürs abgesetzt haben kann. Zu der Lösung kann noch $\frac{1}{2}$ Th. Quecksilbercyanid

*) Journ. de Pharmac. XXIV. pag. 183.

**) Buchner's Repert. Z. R. XIII. pag. 22.

***) Journ. für pract. Chemie XXVII. pag. 88.

Digitized by Google

gesetzt werden, worauf man durch Eintrocknen noch mehr Goldcyanür erhält. Selbst ohne diesen Zusatz bekommt man durch neues Eintrocknen mehr Goldcyanür, welches alles sich darauf gründet, dass das Goldchlorid beim Eintrocknen nicht gänzlich in Chlorür verwandelt wird und also das Cyanid nicht vollkommen zersetzt. Das Goldcyanür hat eine schöne gelbe Farbe und muss sehr wohl ausgewaschen werden.

Chlorrhodium-Natrium. Biewend*) hat das Chlor-Rhodium-Natrium analysirt; er hat ganz andere Resultate erhalten, wie ich. Meine Formel für dieses Salz ist $= 3\text{Na}\underline{\text{Cl}} + \underline{\text{R}}\underline{\text{Cl}}^3 + 18\dot{\underline{\text{H}}}$. Biewend's Formel ist $= 2\text{Na}\underline{\text{Cl}} + \underline{\text{R}}^7\text{Cl}^{13} + 19\text{Aq}$. Diese Formel ist ein Criterium, nicht so wohl für die Analyse, als vielmehr für den Chemiker, dem etwas mehr Gründlichkeit und Übung und weniger Anmaasung zu wünschen wäre.

Derselbe hat ferner gefunden, dass das Natriumsalz, in Alkohol aufgelöst nach dem theilweisen Abdestilliren des letzteren, ein elaylhaltiges Salz giebt, welches durch Concentrirung der rückständigen Flüssigkeit in dunkel zinnoberrothen Nadeln anschiesst, und welches durch Umkrystallisirung mit Wasser in beinahe schwarzen glänzenden Rhomboëdern erhalten werden kann. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen im Platintiegel mit Zischen. Da aber die elaylhaltigen Salze sich entzünden und mit Flamme verbrennen, da das Salz roth war und das Rhodium also nicht auf eine niedrigere Chlorverbindungsstufe reducirt war, und da nicht angeführt ist, dass Rhodium me-

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 126.

Digitized by Google

tallisch gefällt war, so ist es klar, dass kein Grund zur Katalysirung des Alkohols durch das Rhodiumsalz vorhanden, dass also das Salz wohl hauptsächlich nur das gewöhnliche war.

Neue Klasse von Platinsalzen.

Gros*) hat unter Liebig's Anleitung eine neue Klasse von Platinsalzen entdeckt und untersucht, die aus 1 Atom Chlorplatinamid mit 1 Atom von einem Ammoniumoxydsalz mit einer Sauerstoffsäure oder von einem Haloid-Ammoniumsalz bestehen. Sie werden aus dem grünen Platinchlorür-Ammoniak, welches von Magnus (Jahresb. 1830 S. 159) entdeckt und analysirt worden ist, erhalten.

Liebig hat eine leichtere Methode, als die von Magnus angegebene, zur Hervorbringung dieser Verbindung aufgefunden. Man löst Platinchlorid in Wasser, erwärmt die Lösung gelinde, setzt schweflige Säure in kleinen Portionen hinzu, bis die Flüssigkeit rothbraun wird und damit aufhört, in einer concentrirten Lösung von Salmiak einen Niederschlag hervorzubringen. Man hat in der Flüssigkeit dann Platinchlorür in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure aufgelöst. Setzt man die schweflige Säure zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, so ist auch das Chlorür zerstört, und sie kann dann nicht zu dem Versuch angewandt werden. Sie wird nun bis zum Kochen erhitzt und mit Ammoniak im Überschuss versetzt. Dadurch trübt sie sich und setzt beim Erkalten das Platinchlorür-Ammoniak in dunkelgrünen, krystallinischen Nadeln ab. Die Analyse dieses Salzes hat Gros wiederholt und ganz dasselbe Re-

*) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 241.

Digitized by Google

sultat wie Magnus erhalten, nämlich $PtCl + NH^3$. Es ist also kein Amid.

Wird dieses Salz nun mit Salpetersäure in gelinder Wärme behandelt, so wird die Säure zuerst braun, aber bei fortgesetzter Digestion verwandelt sie das grüne Salz in ein weisses Pulver. Geht die Digestion zu weit, so wird das Pulver gelb durch ein wenig neugebildeten Platinsalmiak. Das weisse Pulver enthält ein in reinem Wasser lösliches Salz, vermischt mit reducirtem Platin, welches durch Wasser abgeschieden wird. War Platinsalmiak eingemischt, so bleibt dieser grösstentheils bei dem Platin, und der sich mit auflösende kann durch Umkrystallisirungen abgeschieden werden. Es löst sich leichter in heissem Wasser als im kalten.

Das neue Salz ist farblos oder schwach gelblich und schiesst in glänzenden, platten Prismen an. Es bedarf der Beihülfe von Wärme, um mit Kalkhydrat Ammoniak zu entwickeln. Auch ertheilt kaustisches Kali dem Gemisch nicht eher einen starken Ammoniakgeruch, als bis es erhitzt wird. Schwefelwasserstoff fällt daraus kaum eine Spur von Platin. Die Analyse, welche mit besonderer Sorgfalt angestellt worden zu sein scheint, stimmte vortrefflich mit der Formel $NH^4\ddot{N} + Pt\,Cl\,NH^2$.

Wird die erwärmte Auflösung dieses Salzes in Wasser mit einer warmen Lösung von schwefelsaurem Natron vermischt, so schiesst beim Erkalten ein nadelförmiges Salz an, welches $NH^4\dddot{S} + Pt\,Cl\,NH^2$ ist. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn man das salpetersaure mit verdünnter Schwe-

Digitized by Google

felsäure erhitzt. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser aber leichtlöslich in heissem. Die Auflösung dieses Salzes wird nicht eher durch salpetersauren Baryt oder Chlorbarium gefällt, als bis man eine andere Säure zugesetzt hat, die in dem neuen Salz die Stelle der Schwefelsäure ersetzen kann.

Vermischt man die Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes in warmem Wasser mit Oxalsäure oder mit einem oxalsauren Salz, so bekommt man einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher $\dot{\overline{N}}\overline{H}^4\dddot{\overline{C}} + Pt\,\overline{Cl}\,\overline{NH}^2$ ist. Das Salz kann durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure wieder in schwefelsaures oder salpetersaures verwandelt werden.

Aus der warmen Auflösung des salpetersauren Salzes in Wasser fällt Chlornatrium ein weisses Pulver, welches $\overline{NH}^4\dot{\overline{Cl}} + Pt\,\overline{Cl}\,\overline{NH}^2$ ist. In vielem kochenden Wasser kann es aufgelöst werden, worauf es daraus beim Erkalten in gelblichen durchsichtigen Octaëdern anschiesst. In kaltem Wasser ist es wenig löslich. Aus seiner warmen Auflösung fällt salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber, während das salpetersaure Salz wiedergebildet wird. Zur vollständigen Abscheidung des Chlors aus diesem Salz ist Kochen mit überschüssigem Silbersalz erforderlich.

Über die Zusammensetzung dieser Salze hat Gros einige theoretische Beobachtungen angestellt, Die Richtigkeit der hier angeführten Formeln hält er durch die chemischen Verhältnisse der Salze vollkommen widerlegt, z. B. durch die Schwierigkeit, mit der Ammoniak durch stärkere Basen

Digitized by Google

aus ihnen entwickelt wird, und durch die Eigenschaft des schwefelsauren Salzes, vom Chlorbarium nicht gefällt zu werden, wenn man nicht Salpetersäure oder Salzsäure zusetzt. Die Ansicht, welche nach Gros am Besten mit ihrer chemischen Natur übereinstimmt, ist, anzunehmen, die Salzsäure, wasserhaltige Schwefelsäure, Salpetersäure oder Oxalsäure seien in diesen Salzen mit einer zusammengesetzten Basis verbunden, bestehend aus $Pt + \overline{Cl} + 2\overline{N} + 5\overline{H}$, oder, wenn man lieber will, aus $Pt + \overline{Cl} + 2\overline{N} + 6\overline{H} + O$, wobei die Sauerstoffsalze wasserfrei werden, während das salzsaure Salz Chlor enthält, verbunden mit dem sauerstofffreien Radical der oxydirten Basis. Liebig hat zu dieser Ansicht hinzugefügt, dass man diese Basen als aus $Pt + \overline{Cl} + 2N\overline{H} + 3\overline{H}$ zusammengesetzt annehmen könne.

Die mit so vielem und so gegründeten Recht berühmte chemische Schule zu Giessen giebt nicht selten zu dem Vorwurf Anlass, dass sie sich gerne durch neue Theorien auszeichnen möchte, die aber häufig mehr von Geist und lebhafter Einbildungskraft, als von gründlicher Beurtheilung zeugen, und eine Art Poësie in der Wissenschaft ausmachen. So lange die angenommene, wunderlich zusammengesetzte Base nicht als solche für sich darstellbar ist, mangelt der Theorie aller Grund. Man könnte sonst auch sagen, dass die Salze bestehen aus 1 Atom Platinoxydulsalz (oder Platinchlorür) mit 1 Atom $2N\overline{H}^3 + \overline{Cl}$, wenn eine solche Verbindung bekannt und für sich darstellbar wäre. Es wäre wenigstens eine einfachere Erklärung. Wenn die Formel $N\overline{H}^4 \ddot{S} + Pt \overline{Cl} N\overline{H}^2$ (welche für sich darstellbar sind) nicht genügend erklärt, warum das Salz nicht

Digitized by Google

durch Chlorbarium oder salpetersaure Baryterde gefällt wird, wird dies denn wohl im Geringsten leichter erklärbar, dadurch dass man Ammoniak, Wasser, Platinchlorür und Amid vereinigt zu einer einzigen Basis zusammenbringt? Die Salpetersäure und Salzsäure haben ja Verwandtschaft zu derselben Basis. Das schwefelsaure Salz müsste also mit den Barytsalzen die Bestandtheile wechseln. Die Ursache, warum dies nicht geschieht, kennen wir noch nicht, aber wie viel ist nicht entdeckt worden, wofür sich erst lange Zeit nachher die Erklärung fand und aus anderen Entdeckungen hervorging? Wenn man neue Ansichten wählt wegen Unzulänglichkeit der älteren, so hat man an die neugewählte, die im Übrigen richtig oder unrichtig sein mag, wenigstens die Anforderung zu machen, dass sie alle bis dahin bekannten und dahin gehörenden Erscheinungen erkläre; denn alte Mangelhaftigkeiten durch neue ersetzen, ist kein Gewinn für die Wissenschaft.

Schwefligsaures Platinoxyd.

Ich erwähnte im vorigen Jahresb. S. 199 eines farblosen Platinsalzes, welches aus Platinchlorid erhalten wird, wenn man dieses bis zur Farblosigkeit mit schwefliger Säure behandelt. Dieses Salz schien nach einer Untersuchung von Döbereiner *) schwefligsaures Platinoxydul zu sein, dessen entsprechendes Oxydsalz auch farblos ist, und von Döbereiner durch Behandlung von Platinoxyd mit schwefliger Säure hervorgebracht worden ist. Das Platinoxyd, welches aus Platinchlorid erhalten wird, indem man dieses mit kaustischem Natron behandelt, und nach dem

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 315.

Digitized by Google

Auswaschen mit Salpetersäure das Natron auszieht, löst sich in schwefliger Säure ohne Farbe auf und giebt nach dem Verdunsten eine gummiähnliche Masse, die sowohl in Wasser als in Alkohol auflöslich ist. Wird sie in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, so liefert sie wasserhaltige Schwefelsäure und metallisches Platin. Vermischt man ihre Lösung mit einer Lösung von Goldchlorid, so fällt metallisches Gold nieder, worauf die Flüssigkeit Platinchlorid mit Schwefelsäure vermischt enthält. Wird ihre Lösung mit Zinnchlorür vermischt, so wird sie dunkelbraunroth, und es entwickelt sich schwefligsaures Gas. Diese Umstände weisen aus, dass sie $\dot{P}t\dddot{S}^2$ ist, oder neutrales schwefligsaures Platinoxyd. Sie verbindet sich sowohl mit den Sulfiten von anderen Basen zu Doppelsalzen, als auch mit basischen Oxyden zu basischen Salzen, die alle mehr oder weniger schwerlöslich in Wasser, farblos, und in der Luft unveränderlich sind. Von Schwefelsäure und Salzsäure werden sie nicht zersetzt.

Jodantimon. Brandes*) hat gezeigt, dass das Jodantimon, erhalten durch Zusammenreiben von 22 Theilen Jod mit 64 Th. Antimon und nachherige Sublimation in einer Retorte, ein dunkles, granatrothes Liquidum giebt, welches zu einer beinahe zinnoberrothen, glänzenden Masse erstarrt. Wird diese mit Wasser behandelt, so bekommt man gelbes basisches Jodantimon und die Flüssigkeit wird braun, was zu beweisen scheint, dass diese Verbindung das Jod in einer Proportion enthält, die einem höheren Oxydationsgrade, als dem Antimonoxyd entspricht.

*) Dessen Archiv, Z. R. XIV. pag. 135.

Digitized by Google

Giraud*) destillirte $3\frac{1}{3}$ Th. chromsaures Kali mit $16\frac{1}{2}$ Th. Jodkalium und 7 Th. rauchender Schwefelsäure, und erhielt eine granatrothe rauchende Flüssigkeit von öliger Consistenz, die bei $+155^{0}$ kocht und sich in ein granatrothes Gas verwandelt. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht worden. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach $CrJ^{3}+2\ddot{C}r$. Jodchrom.

Bekanntlich gerathen Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd und einige ihrer Salze, wenn man sie einer höheren Temperatur aussetzt, in eine Art von indifferentem Zustand, wobei sie für eine längere Zeit unlöslich in Wasser und unangreifbar für solche Reagentien, durch die sie in gewöhnlichem Zustand zersetzt werden, erscheinen. Dieser Zustand geht jedoch allmälig in den andern wieder über, und sie lassen sich allmälig auflösen und zersetzen. Dasselbe hat man an dem wasserfreien, sublimirten Chlorchrom, $CrCl^{3}$, bemerkt, und H. Rose**) hat dies durch neue Versuche bestätigt. Er bildet dieses Chlorchrom entweder aus Chromoxyd und Kohlenpulver durch Glühen in einem Strom von Chlorgas, oder aus gewöhnlichem, bei $+250^{0}$ in einem Strom von luftfreiem Chlorgas getrockneten Chlorchrom, das darauf stärker darin erhitzt wird. Nach langer Aufbewahrung fängt es an sich zu lösen; aber bis dahin ist es so unangreifbar, dass man es mit Schwefelsäure destilliren und die Säure davon abdunsten kann. Chlorchrom.

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 121.

**) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 183.

Analytische Methoden. Analyse der alkalihaltigen Silicate mit Fluorwasserstoffsäure.

Es ist bekannt, dass die Silicate durch Fluorwasserstoffsäure mit grosser Leichtigkeit zersetzt werden können, dass aber viele Chemiker die zur Bereitung und Aufbewahrung der Säure erforderlichen Gefässe von Gold oder Platin nicht besitzen. Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten verschiedene Methoden angeführt, um diese Analyse auszuführen, ohne dazu die Fluorwasserstoffsäure in Vorrath nöthig zu haben. Brunner*) hat eine neue Methode vorgeschlagen, die viel einfacher ist, als eine der bisher angegebenen. Man lässt sich eine Schale mit plattem Boden von Blei machen, die 6 Zoll im Durchmesser hat, und 2½ Zoll hoch ist. In der Mitte ist sie mit einer Vorrichtung versehen, um eine flache Schale von Platin zu tragen. Diese Vorrichtung kann auch lose sein und aus einem Ringe von Blei bestehen, der 1 bis 1½ Zoll im Durchmesser hat und auf 3 halbzollhohen Füssen ruht. Die Schale wird mit einem Deckel von Blei und mit einem Handgriff von Draht versehen. Will man ein Silicat mit Fluorwasserstoffsäure analysiren, so legt man es fein pulverisirt in eine flache Schale von Platin, z. B. auf den Deckel eines Platintiegels, dessen Stift man mit ein wenig Gold wasserdicht hat zulöthen lassen. In die Bleischale legt man ½ Zoll hoch Flussspathpulver, übergiesst dieses mit Schwefelsäure, befeuchtet das Mineralpulver schwach mit Wasser, setzt das Platingefäss auf den Ring, legt den Bleideckel darauf, und stellt eine kleine Oellampe unter die Bleischale. Das Ganze wird unter einen gut ziehenden Schornstein

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 134.

gebracht, oder in die freie Luft. 2 Grammen Pulver bedürfen ein Paar Stunden, um auf diese Weise zersetzt zu werden, auch ist es nöthig, dasselbe einige Mal umzurühren, wenn es nicht sehr dünn liegt, und auch mit einigen Tropfen Wasser zu befeuchten. Im Übrigen geschieht die Analyse durch Verwandlung des Rückstandes in schwefelsaures Salz.

Scheidung der Strontianerde von Baryterde und Kalkerde.

H. Rose*) hat gezeigt, dass die Strontianerde leicht von Baryterde und Kalkerde geschieden werden kann, wenn man zu ihrer gemischten Auflösung Cyaneisenkalium setzt, welches Tripelsalze von Baryterde und Kalkerde ausfällt, aber die Strontianerde nicht mit fällt, auch nicht aus concentrirten Lösungen. Wird dabei Campbell's Erfahrung (S. 261) in Anwendung gebracht, dass nämlich durch Sättigung der Flüssigkeit mit Kochsalz die Kalkerde vollständig niederfällt, so kann wenigstens der Kalkniederschlag darauf mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz gewaschen, und die Scheidungsmethode vielleicht quantitativ werden.

Scheidung des Broms von Chlor bei Analysen.

Piria**) scheidet Chlor und Brom, z. B. bei der Analyse eines bromhaltigen Mineralwassers, auf die Weise, dass er aus der zurückbleibenden Salzmasse die Chlorüre und Bromüre mit Alkohol von den schwefelsauren Salzen auszieht und die Lösung verdunstet. Das Salz wird bis zur Trockne mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, die übergegangene saure Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, die Lösung eingetrocknet und mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher das

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 445.

**) Journ. de Ch. med. Sec. Ser. IV. pag. 65.

Digitized by Google

Brombarium auflöst, und das Chlorbarium ungelöst zurücklässt. Ich habe diese Methode versucht: ist der Bromgehalt etwas bedeutend, so giebt sie eine ziemliche Approximation; ist er geringe, so kann danach das Brom nicht einmal entdeckt werden, weil das Chlorbarium in wasserfreiem Alkohol keineswegs absolut unlöslich ist. Er nimmt immer genug davon auf, um einen kleinen Bromgehalt zu verstecken.

Reactionen für die Salzbilder und ihre salzartigen Verbindungen.

E. Simon *) hat eine Tabelle ausgearbeitet, die eine Übersicht giebt von ungleichen Reactionen, welche durch Chlor, Brom und Jod, durch ihre Verbindungen mit Kalium und durch die Salze ihrer Säuren hervorgebracht werden. Da kein Auszug daraus gemacht werden kann, so muss ich darauf hinweisen.

Quantitative Scheidung des Jods von Chlor.

Lassaigne **) hat gezeigt, dass die sicherste Methode, um Jod aus einem Salzgemisch quantitativ zu scheiden, darin besteht, dass man es mit salpetersaurem oder salzsaurem Palladium fällt, welches $\frac{1}{400\cdot000}$ Jodkalium in einer Lösung noch anzeigt. Das Jodpalladium ist unlöslich und bei einem so geringen Jodgehalt wie der obige wird die Flüssigkeit erst nur braun, aber das Jodpalladium setzt sich doch nach 12 bis 16 Stunden daraus ab, und da es aus PdJ besteht, so lässt sich der Jodgehalt daraus leicht berechnen. Ich habe diese Methode versucht und finde sie zuverlässig und vortrefflich.

Scheidung des Fluors bei Mineralanalysen.

Regnault ***) hat folgende Methode zur Schei-

*) Buchner's Repert. Z. R. XV. pag. 193.

**) Journ. de Chem. med. 2 S. IV. pag. 349.

***) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 73.

Digitized by Google

dung und quantitativen Bestimmung des Fluors bei Mineralanalysen angewandt: das Mineral wird durch Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzt, die geglühete Masse mit Wasser ausgekocht, die Kieselerde und Thonerde durch Sättigung der Lösung mit Kohlensäuregas ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag gewaschen, das Durchgegangene mit ein Wenig von einer Lösung von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak vermischt und darauf die Lösung bis zur Trockne verdunstet. Das Zinkoxyd hält dann zurück, was von der Kieselerde und Thonerde zurückgeblieben war, wenn die Masse mit kochendem Wasser ausgezogen wird. Die erhaltene Lösung wird in einer Platinschale mit Salzsäure gesättigt und zur Austreibung der Kohlensäure 24 Stunden lang hingestellt. Darauf wird sie mit kohlensäurefreiem Ammoniak versetzt und mit Chlorcalcium gefällt; aus dem Gewicht des dadurch entstandenen Niederschlags wird der Fluorgehalt berechnet.

Scheidung des Mangans von Eisen, Nickel, Kobalt und Zink.

Wackenroder *) hat als Scheidungs-Methode des Mangans von Eisen, Nickel, Kobalt und Zink folgende angegeben: die gemischten Oxyde werden in Essigsäure aufgelöst, vermuthlich mit Anwendung eines grossen Überschusses von der Säure. Aus der Lösung werden alle durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, ausser Mangan, oder man fällt die Lösung mit Ammoniumsulfhydrat, und zieht das Mangan mit verdünnter Essigsäure aus, welche die Sulfüre der anderen Metalle in keinem bemerkenswerthen Grade angreift.

*) Pharmac. Centralblatt, 1838. S. 673.

Digitized by Google

Scheidung des Bleioxyds von den Antimonsäuren.

Brunner *) hat angegeben, dass Bleioxyd und die Säuren des Antimons, die sich mit oxydirten Reagentien nicht scheiden lassen, mit Leichtigkeit durch Verbindung mit Schwefel geschieden werden können, wenn man sie mit Schwefelalkali zusammenschmilzt, worauf Wasser die Verbindung des Schwefelantimons mit dem Schwefelalkali auszieht und das Schwefelblei zurücklässt, von denen dann die Metalle auf den gewöhnlichen Wegen abgeschieden werden und der Sauerstoffgehalt für beide berechnet werden kann. Er schlägt vor, das erhitzte Gemisch durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu Schwefelmetallen zu reduciren und darauf durch einen Strom von Salzsäuregas das Chlorantimon von dem Chlorblei abzudestilliren.

Dabei kann gefragt werden, ob nicht dasselbe Resultat erhalten werde, wenn man Salzsäuregas direct auf die Oxydverbindungen anwendet, oder wenn diese mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt würden, wobei schwefelsaures Bleioxyd mit saurem schwefelsauren Natron in der Retorte zurückbliebe? Auch kann man fragen, ob das Hydrothionkali zur Scheidung der Oxyde nicht auf nassem Wege angewandt werden könnte, wodurch das Schmelzen mit Schwefelalkali, welches in keinem Metalltiegel geschehen kann, vermieden würde, und wobei die Masse, wenn der Versuch in einem Porcellantiegel gemacht wird, nicht kieselerdefrei erhalten wird.

Brunner fand nach dieser Scheidungs-Methode, dass das Neapelgelb eine Verbindung von Bleioxyd

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 135.

mit Antimonsäure ist. Eine besonders schöne Probe von Paris war ein Gemisch von Schwefelkadmium mit Bleiweiss.

Scheidung des Kupfers von Arsenik.

Brunner hat ferner angegeben, dass Hydrothionammoniak nicht völlig das Arsenik aus arseniksaurem oder arsenigsaurem Kupferoxyd auszieht, und dass also diese Methode nicht zuverlässig sei. Aber wenn beide Metalle mit Schwefelwasserstoff gefällt, und der gewaschene und getrocknete Niederschlag mit der vierfachen Gewichtsmenge kohlensauren Kali's und der 8fachen Gewichtsmenge Salpeters geglüht wird, so bekommt man arseniksaures Kali, wenn das Gemisch mit Wasser behandelt wird, und reines Kupferoxyd bleibt ungelöst zurück.

Analyse des Gusseisens und Stabeisens.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Eisen ist eine Aufgabe, die man auf mehrfache Weise zu lösen versucht hat, welche aber niemals anders als approximationsweise geglückt ist. Im Verlauf des Winters 18$\frac{37}{38}$ wurden auf Ersuchen des Präsidenten vom Bergcollegium unter meiner Leitung von den Herren L. Svanberg und Ullgren mehrere Sorten von Gusseisen und Stabeisen analysirt. Die Operations-Methode, welche dabei gewählt wurde, schien zum Zweck zu führen, und soll daher in der Kürze angeführt werden.

Wird Eisen mit einer Lösung von Kupferchlorid übergossen, so wird bekanntlich das Kupfer gegen Eisen ausgetauscht. Dabei entsteht keine Gasentwickelung, und der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff, Phosphoreisen, Arsenikeisen, Kiesel, in Kieselsäure verwandelt u. s. w., bleibt mit dem gefällten Kupfer vermischt übrig.

Für die Analyse wird das Gusseisen in kleine

Digitized by Google

Stücke zerschlagen, das geschmeidige Eisen am besten in Gestalt von Dreh- oder Feilspänen angewandt. Das Puddeleisen, welches mit Schlacken vermischt ist, und wovon die Schlackentheile beim Feilen oder Drehen abgesondert werden, wendet man in kleinen Stücken an. Ist die Kupferlösung frei von überschüssiger Salzsäure, so bildet sich kein Chlorür, besonders wenn zugleich Wärme vermieden wird. Wenn die Farbe der Flüssigkeit ausweist, dass das Kupfer beinahe ausgefällt ist, wird die Kupferchloridlösung erneuert, oder krystallisirtes Kupferchlorid zugesetzt. Wenn dann auch in gelinder Wärme kein Kupfer mehr gefällt wird, so lässt man das Gemisch noch 24 Stunden stehen, um sicher zu sein, dass alles Eisen aufgelöst worden ist *). Man hat nun 2 Wege zu wählen.

---

*) Die Anwendung von Kupferchlorid zur Entdeckung eines Kohlenstoffgehalts in Metallen ist von grossem Werth. So ist es z. B. schwer, einen Gehalt an Kohlenstoff im Kupfer zu entdecken, weil sowohl Salpetersäure als auch ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali die Kohle mit dem Kupfer oxydirt. Aber wenn das Kupfer mit Salzsäure und Kupferchlorid behandelt wird, so bleibt die Kohle zurück, nachdem sich das Kupfer zu der schwarzen intermediären Chlorverbindung aufgelöst hat. Karsten hat mir mitgetheilt, dass er auf diese Weise Kohle in mehreren Proben des im Handel vorkommenden Nickels gefunden habe, so wie auch in mehreren Hüttenproducten, z. B. im Kupferrohstein. In einer Eisensau, welche sich bei der Zugutemachung des Eisens aus einer alten Schlackenhalde gebildet hatte; und welche silberweiss war, von blättrigem Bruch und von 7,17 specif. Gewicht, fand er 1,891 Kohle, 8,871 Silicium, mit geringen Mengen von Schwefel, Aluminium u. s. w., und 87,623 Procent Eisen.

Digitized by Google

1. Bei geschmeidigem Eisen, welches eine leicht verbrennliche Kohle absetzt, wird die Masse, so wie sie ist, abfiltrirt. Die Filtrirung geschieht nicht durch Papier in einem gewöhnlichen Trichter, sondern in einem weiten Rohr von Glas, welches an einem Ende etwas ausgezogen ist. In das ausgezogene Ende wird ein Pfropf von reinem Platinschwamm eingesetzt, der vorher mit Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist. Auf diesen bringt man in das Rohr die Masse, und, nachdem die Flüssigkeit durchgelaufen und alles in das Rohr eingespült worden ist, wird sie gewaschen, erst mit Wasser, dann mit Salzsäure und am Ende wieder mit Wasser. Die Masse wird in dem Rohr getrocknet, was langsam geschieht, wenn man nicht eine Vorrichtung hat, um das Rohr mittelst Körken in einem Metallgefäss zu befestigen, welches zur Aufnahme der Körke mit Öffnungen versehen ist. In dieses Gefäss wird dann Wasser gegossen, so dass das Rohr davon bedeckt wird, und das Wasser zum Kochen gebracht, während Luft mit Hülfe eines Saugapparats durch das Rohr geleitet wird.

Das Rohr wird nun heraus genommen, mit dünnem Blech von Eisen oder Platin umwickelt, und die Masse in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, wobei das Kupfer und die Kohle oxydirt werden. Das Gas, welches man über die glühende Masse streichen gelassen hat, leitet man durch Chlorcalcium, fängt es dann über Quecksilber auf, und bestimmt den Kohlensäuregehalt darin nach der Vorschrift, welche ich in meinem Lehrbuche der Chemie, dritte Auflage, Bd. VII. S. 628-629, gegeben habe.

Digitized by Google

2. Beim Gusseisen, welches bedeutende Mengen von Graphit zurückläst, ist es nicht möglich, auf diese Weise die Kohle zu verbrennen. Deshalb wählt man hier folgenden Ausweg: Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, digerirt man die rückständige Masse mit Salzsäure und Kupferchlorid, bis sich das Kupfer aufgelöst hat, und nur noch Kohle, Kieselerde u. s. w., übrig sind, ein Ausweg, der auch beim geschmeidigen Eisen in Anwendung gebracht werden kann. Dann wird die Masse in den eben erwähnten Filtrir-Apparat gebracht, von Kupferchlorid mit Salzsäure und von Salzsäure mit Wasser abgewaschen, und darauf das Rohr auf die angeführte Weise getrocknet.

Die Kohlenmasse, welche nun zurückbleibt, besteht aus Graphitblättchen und Kohle, die mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen war und durch die Verbindung des Eisens mit Chlor abgeschieden wurde. Diese Kohle ist nicht reine Kohle: in dem Augenblicke, worin sie abgeschieden wurde, verbindet sich wenigstens ein Theil davon mit den Bestandtheilen des Wassers. Wenn daher diese Masse der trocknen Destillation im luftleeren Raum unterworfen wird, so liefert sie Producte der trocknen Destillation, es ist also nicht möglich, sie durch Trocknen bei + 100° in atmosphärischer Luft oder bei noch höherer Temperatur in Wasserstoffgas, in dem Zustande zu bekommen, dass ihr Verlust beim Brennen in einem offenen Gefäss den Kohlenstoffgehalt mit einiger Zuverlässigkeit ausweise. Zu diesem Zweck muss sie in Sauerstoffgas verbrannt werden, was in demselben Rohr auf gleiche Weise, wie mit dem Kupfergemisch, geschieht. Das Gas wird

Digitized by Google

von der Kohle durch ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet und dann über Quecksilber aufgefangen. Aber dass auf diese Weise auch der Graphit verbrenne, grenzt an das Unmögliche; man unterbricht daher die Operation, nachdem das Glühen im Sauerstoffgas eine Weile fortgedauert hat. Man hat nun eine Masse, die aus Kohle und unverbrennlichen Stoffen besteht, welche durch anhaltendes Brennen im offenen Platintiegel bei völligem Rothglühen von Kohle befreit werden können, wobei dann der Verlust den Kohlenstoffgehalt richtig ausweist. Der Platinschwamm, in dessen Theile sich Kohle eingehüllt hat, wird auch hineingelegt. Daher muss er vorher gewogen werden, um sein Gewicht dann abrechnen zu können. Wenn dieser Verlust dem Kohlengehalt zugerechnet wird, welcher aus dem erhalten wird, welchen Kali aus dem aufgesammelten Sauerstoffgas aufgenommen hat, so bekommt man den Kohlengehalt und einen ungefähren Begriff von dem, welcher mit dem Eisen chemisch verbunden, und wie viel als Graphitblättchen im Gusseisen eingeschlossen war. Genau wird das Resultat nicht, weil etwas von den Blättchen im Sauerstoffgas oxydirt wird.

Man kann auch die von Gusseisen zurückbleibende Kohle mit chlorsaurem Kali und Kochsalz verbrennen, nach Art einer organischen Analyse, wobei der ganze Gasgehalt über Quecksilber aufgesammelt wird. Aber die Verbrennung des Graphits geschieht langsam, und glückt auf diese Weise nicht immer sicher.

Der verbrannte Rückstand von Stabeisen besteht aus Kupferoxyd und Kieselsäure, so wie auch, wenn Puddeleisen analysirt wird, aus aller der

Schlacke, welche dieses einschliesst und wovon ein Theil schon während der Operation zersetzt worden ist. Das Kupferoxyd wird in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst, wobei die Kieselerde und das Unzersetzte von der Schlacke zurückbleibt, woraus dann die Kieselerde mit kochendem kohlensaurem Kali oder Natron ausgezogen wird. Die Schlacke wird so leicht durch Säuren zersetzt, dass man, nach Svanberg's Versuchen, ihren Gehalt in einem damit gemischten Eisen auf keine andere Weise richtig bestimmen kann, als durch Vergleichung der Menge des Wasserstoffgases, die es weniger als reines Eisen entwickelt.

Der durch Verbrennung von Kohle befreiete Rückstand von Gusseisen wurde mittelst Fluorwasserstoffsäure oder durch Glühen mit kohlensaurem Alkali analysirt. Wenn das Gusseisen auch Schlackentheile enthält, so kann man hier damit anfangen, die freie Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron auszuziehen. Bei allen diesen Versuchen ist es recht schwierig, die Kieselerde aus der eingemischten Schlacke zu scheiden, denn das, was von der Schlacke zersetzt wird, lässt Kieselerde übrig, die dem Eisen angehört zu haben scheint, und ein Theil von der Kalkerde der Schlacke wird mit dem Kupferchlorür in der Salzsäure aufgelöst.

Es verdient versucht zu werden, nach dem Ausziehen des Eisens mit Kupferoxyd aus dem gewaschenen Kupfergemisch die Kieselerde, welche sich in Gestalt von Silicium auf Kosten des Kupfers oxydirt hat, mit kochendem kohlensauren Natron

Digitized by Google

auszuziehen. Ein solcher Versuch ist noch nicht angestellt worden.

Der Schwefel wird im geschmeidigen Eisen und im Gusseisen entdeckt, und seiner Menge nach auf die Weise bestimmt, dass man z. B. 10 Grammen Eisen in Salzsäure auflöst in einem passenden Gasentwickelungsapparate, aus dem das Gas durch ein Absorptionsrohr der Art geleitet wird, wie es Liebig zur Sättigung des Alkohols mit Chlorgas beschrieben hat, in welches man eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit Ammoniak vermischt ist, gegossen hat. Gegen das Ende wird Wärme angewandt, um die Einwirkung der Säure auf das Eisen zu vollenden. Bei langsamer Gasentwickelung wird aller Schwefelwasserstoff von der Flüssigkeit eingesogen, die jedoch auch von schwefelfreiem Eisen einen schwarzen Niederschlag von Kohlensilber absetzt, herrührend von der Kohle, die bei der Auflösung mit dem Wasserstoff weggeht. Der schwarze Niederschlag wird abgeschieden und mit Salpetersäure behandelt und, nachdem er völlig aufgelöst worden ist, das Silber durch Salzsäure ausgefällt, so wie die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Die filtrirte Lösung wird auf einen möglichen Gehalt an Arsenik geprüft, der jedoch gewöhnlich ungelöst bleibt in Gestalt von Arsenikeisen, gleichwie der Phosphor in Gestalt von Phosphoreisen zurückbleibt.

Die Eisenlösung, welche sich bei dem Versuche gebildet hat, wird von dem Ungelösten abfiltrirt, und dieses wohl ausgewaschen. Das Durchgegangene wird mit Salpetersäure gekocht, was jedoch eine unsichere Oxydations-Methode ist,

Digitized by Google

oder besser durch im Überschuss hineingebrachtes Chlorgas in Chlorid verwandelt, und darauf das Eisenoxyd durch fortgesetzte Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt. Die Lösung wird abfiltrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und das Zurückbleibende mit Alkohol von 0,86 welcher das Chlorblei ungelöst zurücklässt und die Salze von Alkali, Kalkerde, Mangan, Kobalt, Nickel, u. s. w. aufnimmt, im Fall sie vorhanden sind, welche dann nach gewöhnlichen Vorschriften aufgesucht und von einander geschieden werden. In dem Niederschlage mit dem kohlensauren Bleioxyd sucht man Titanoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Wenn die Oxydirung des Eisens mit Chlor geschieht, so wird das Manganoxyd durch das kohlensaure Bleioxyd ausgefällt, aber das Oxydul bleibt in der Lösung, wenn Salpetersäure angewandt worden war.

Was Salzsäure von dem Eisen ungelöst zurücklässt, wird mit Salpeter und kohlensaurem Natron gemischt, und im Silbertiegel bis zur völligen Oxydation geglüht. In der mit Salpetersäure gesättigten und zur Abscheidung der Kieselsäure abgedunsteten Lösung der Salzmasse sucht man Arseniksäure, Phosphorsäure, Vanadinsäure, Titansäure, die hauptsächlich mit der Kieselerde zurückgeblieben sind, Molybdänsäure u. s. w.

Analyse der Schwefelmetalle.

Kersten*) hat sich mit Erfolg des von mir vorgeschlagenen Gemisches von Salzsäure und feingeriebem chlorsauren Kali, in kleinen Portionen zugesetzt, bedient, um damit Schwefelmetalle und Metalle zu oxydiren und aufzulösen, und zwar

*) Privatim in einem Briefe mitgetheilt.

zur Analyse der natürlichen Schwefelmetallverbindungen, wobei der Schwefel schnell und leicht in Schwefelsäure verwandelt wird; er hat dabei die bemerkenswerthe Erfahrung gemacht, dass fein pulverisirter Schwefelkies durch Kochen mit chlorsaurem Kali ohne Zusatz von Säure vollkommen zersetzt wird; dabei verwandelte sich der Schwefel in Schwefelsäure und das Eisen blieb als Eisenoxyd ungelöst zurück.

Apparate. Spirituslampen.

Batka*) hat ein Paar Spirituslampen beschrieben, in Betreff welcher ich auf seine Abhandlung hinweisen muss, da sie ohne Zeichnung nicht verstanden werden können.

Brunner*) hat auf eine, für die gewöhnlichen Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge nöthige Verbesserung aufmerksam gemacht, darin bestehend, dass man den Spiritusbehälter von der Flamme entfernt, wodurch dem Übelstande vorgebeugt wird, dass der Behälter, wie es oft der Fall ist, erhitzt wird und mehr Spiritus, als nöthig ist, verbraucht wird. Er hat eine Zeichnung einer solchen von Fuchs erfundenen Spirituslampe mitgetheilt.

Die einfachste Einrichtung für eine solche Spirituslampe ist, meiner Ansicht nach, dass man einen ähnlichen Behälter für constantes Niveau, wie er bei gewöhnlichen Oellampen gebräuchlich ist, anwendet, indem man ihn auf der einen Seite nahe an den Tragstab der Lampe stellt, wovon ein Rohr zu dem Behälter des Dochts, 6 bis 7 Zoll auf der anderen Seite, geht.

---

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 183.

**) Das. XLIV. pag. 152.

Digitized by Google

Trocken-Apparat.

Brunner hat ferner einen Trockenapparat beschrieben, welcher eine Glasflasche mit weiter Öffnung ist, die man mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen hat. Auf dem Boden derselben befindet sich eine Schicht von Chlorcalciumstücken. Entweder stellt man einen ähnlichen Träger hinein, wie bei dem Apparate zur Analyse mit Fluorwasserstoffsäure, oder man hängt einen Tragring von der Mitte des Glasstöpsels darin auf. In diesen Ring wird eine Schale oder ein Tiegel gesetzt, werin sich die Substanz befindet, welche getrocknet werden soll. Die verschlossene Flasche kann man dann einer jeden beliebigen Temperatur aussetzen. Anstatt des Chlorcalciums kann nach Umständen auch Kalihydrat oder Schwefelsäure in die Flasche gebracht werden. Dieser kleine Apparat ist ganz vortrefflich.

Digitized by Google

Mineralogie.

Breithaupt*) hat seine Bestimmungen des specif. Gewichts von Mineralien fortgesetzt. Die Liste umfasst dieses Mal 17, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweisen muss. Specifisches Gewicht von Mineralien.

Derselbe unermüdliche Mineralog**) hat die Wissenschaft mit 8 Mineralien bereichert, die, wenigstens dem Namen nach, neu sind, nämlich:

Trombolith (von ϑρομβος, erstarrt), ein amorphes, opalartig gebildetes phosphorsaures Kupferoxyd von Retzbanja in Ungarn. Specif. Gew. = 3,38 bis 3,4. Es ist grün, undurchsichtig, und von muschligem glasglänzendem Bruch. Nach **Plattner's** Analyse scheint es $\dot{C}u^2\dddot{P} + 16\dot{H}$ zu sein. Trombolith.

Allomorphit, ein mit beinahe 2 Procent schwefelsauren Kalks verunreinigter schwefelsaurer Baryt, grössere Warzen bildend in einer Ochergrube bei Unterwirbach im Fürstenthum Schwarzburg. Allomorphit.

Anauxit (von αναυξης, was nicht grösser wird), aus der Gegend von Bilin, in Gängen von verwitterter vulkanischer Gebirgsart, gleicht im Ansehen dem Pyrophyllit, schwillt aber nicht so wie Anauxit.

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 445.

**) Das. XV. p. 321.

Digitized by Google

dieser auf, und blättert sich ab beim Erhitzen, wovon der Name abgeleitet ist. Es ist an den Kanten durchscheinend, dunkelgrünweiss, aus feinen Körnern zusammengesetzt, deren Bruch blättrig ist, von 2,264 bis 2,267 specif. Gew. Enthält 55,7 Procent Kieselerde, 11,5 Proc. Wasser, der Rest ist Thonerde, Talkerde und Eisenoxydul.

Polyhydrit. *Polyhydrit*, ein Silicat von Eisenoxyd, von Breitenbrunn in der Nachbarschaft von Schwartzenberg im Erzgebirge. Es ist leberbraun, hat Glasglanz, ist undurchsichtig. Specif. Gewicht = 2,1 bis 2,142. Sein Wassergehalt beträgt 29,2 Proc.

Serbian. *Serbian* oder *Miloschin*, bildet ein ausgehendes Lager in einem Gebirgsabhange bei Rudnjak in Serbien. Es ist blau oder blaugrün, matt, bekommt durch Reiben Glanz, ist undurchsichtig, von muschligem Bruch, 2,131 specif. Gewicht, und zerfällt in Wasser mit Knistern. Es enthält hauptsächlich Thonerde, weniger Kieselerde, Chromoxyd, eine Spur von Talkerde, und 22,8 Procent Wasser.

Violan. *Violan*, ein Silicat von Thonerde, Talkerde, Kalkerde, vielem Eisenoxydul und Natron, welches mit manganhaltigem Epidot bei St. Marcel in Piemont vorkömmt. Es hat Wachsglanz, ist tief veilchenblau, amorph, undurchsichtig, von unebenem fast muschligem Bruch, spröde, von 3,233 specif. Gewicht, verändert nicht sein Ansehen beim Glühen, und kann bei noch höherer Temperatur zu einem klaren Glas geschmolzen werden.

Tombazit. *Tombazit*, ein Arseniknickel, mit ein wenig Schwefel und kleinen Spuren von Eisen oder Kobalt, welcher in der Grube Freudiger Bergmann

Digitized by Google

bei Klein-Frisa in der Nähe von Lobenstein im Voigtlande vorkömmt. In der Farbe ist es dem Magnetkies ähnlich, bisweilen grünbraun angelaufen. Er giebt einen schwarzen Strich, zeigt Zeichen von hexaëdrischer Krystallisation mit deutlichen Durchgängen, ist spröde, nicht magnetisch, von 6,637 specif. Gewicht.

Leberblende, ein meistentheils wachsgelbes Mineral, welches in der Grube Hochmuth bei Geier im Erzgebirge, im Himmelreich-Erbstollen bei Herbstgrund, zwischen Marienberg und Wolkenstein, und in Cornwall vorkommt. Die Farbe variirt zwischen erbsengelb und nelkenbraun. Es ist durchscheinend, giebt einen farblosen oder gelbgrauen Strich, bildet trauben- oder nierenförmige Conglomerate, hat muschligen Bruch und 3,7 bis 3,78 specif. Gewicht. Es riecht beim Zerschlagen hepatisch. Nach Plattner's Versuchen soll das Mineral Zink-Sulfocarbonat sein, aus dem Grunde, weil es Zink, Schwefel und Kohlenstoff enthält. Beim Erhitzen im Kolben decrepitirt es und giebt Wasser nebst ein wenig Schwefel, riecht anfangs nach Schwefelwasserstoff, und darauf nach Steinkohlentheer, worauf die Probe grau ist. Von Salzsäure wird es bei $+15^{0}$ mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die im Kolben geglühete Probe löst sich in Salpetersäure mit Zurücklassung von Schwefel und Kohle, von welcher letzterer der Schwefel absublimirt werden kann. So viel man aus den angeführten von Plattner angestellten Versuchen schliessen kann, besteht dieses Mineral aus Schwefelzink, gebildet auf nassem Wege und innig vermischt mit Erdpech oder einer ähnlichen kohlenstoffhaltigen Ver- Leberblende.

Digitized by Google

bindung, denn zu der Vermuthung, dass es Schwefelkohlenstoff enthalte, geben die Versuche keinen Grund, zumal sich der Schwefelkohlenstoff von seinen Verbindungen mit den Sulfureten der eigentlichen Metalle unverändert abdestilliren lässt.

Volborthit. Unter dem Namen *Volborthit* (nach dem Entdecker Dr. Volborth so genannt) hat Hess*) ein neues Mineral beschrieben, welches aus vanadinsaurem Kupferoxyd in noch unbestimmtem Sättigungsgrade besteht. Es bildet olivenfarbene Krystallnadeln, die in Warzen zusammengewachsen sind. Es ist in Splittern durchscheinend, giebt einen gelbgrünen Strich und hat 3,55 specif. Gewicht. Es wird schwarz beim Glühen, giebt ein wenig Wasser, schmilzt vor dem Löthrohre und verwandelt sich bei stärkerem Feuer in eine graphitähnliche Schlacke, die sich auf der Kohle ausbreitet und hier und da Kupferkörner zeigt. Mit Soda wird das Kupfer augenblicklich reducirt und vanadinigsaures Natron gebildet.

Warwickit. Shepard**) hat ein neues Mineral beschrieben, welches in einem Dolomitbruch in Warwick, Orange County, New-York, mit den im Kalkbruch gewöhnlichen Mineralien: Chondrodit, Kanelstein, Spinell, u. s. w. vorkömmt. Er hat es Warwickit genannt, welcher Name nicht verwechselt werden muss mit Varvicit (Jahresb. 1831, S. 166), der wasserhaltigen Verbindung von 1 Atom Mangansuperoxyd mit 1 Atom Manganoxyd, von Warwickshire in England. Das neue Mine-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 52.

**) Silliman's American. Journ. XXXIV. pag. 313.

Digitized by Google

ral ist längst bekannt gewesen, aber für Hypersthen gehalten worden. Es ist krystallisirt, oft in ½ Zoll dicken Krystallen, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist mit 93° bis 94° zwischen M und M. Es hat einen vollkommenen Durchgang, der parallel ist mit der längeren Diagonale. Seine Farbe ist dunkel theerbraun bis eisengrau. Die Bruchfläche hat zuweilen perlartigen Metallglanz und eine kupferrothe Farbe, die weniger glänzende Bruchfläche hat Glasglanz. Es giebt einen chocoladefarbigen Strich, ist durchscheinend in dünnen Kanten mit rothbrauner Farbe. Specif. Gewicht = 3,29. Es scheint eine Verbindung von titansaurem Eisenoxyd und titansaurem Manganoxydul zu sein, verunreinigt durch die Fluorverbindungen derselben Metalle. Shepard hält es für wahrscheinlich, dass es das Fluortitanat von diesen Basen sei, aber dafür ist die Quantität des Fluors zu geringe, zumal sie sich nur bei Löthrohrversuchen zu erkennen gab. In einem Fluortitanat ist sowohl das Titan als auch das Radical der Base mit Fluor verbunden.

Vor einigen Jahren wurde von Nordenskjöld bei Tammala in Finnland ein Mineral entdeckt, dem er den Namen *Gigantholit* gab, wegen der Grösse seiner Krystalle. Ein Krystall in der Gruppe, welche ich von diesem Mineral erhielt, hatte 2½ Zoll im Durchmesser. Dieses Mineral hat viele Ähnlichkeit mit den härteren Varietäten der Talkarten, und besonders mit dem Fahlunit. Es ist von dem Grafen Trolle Wachtmeister*) beschrieben und analysirt worden. Die Krystalle Gigantholit.

*) Kongl. Vetenskaps-Academiens Handlingar. 1837. p. 136.

bilden gerade, 12seitige Prismen, mit 150° Neigung gegen einander, und matten Seitenflächen, die oft aussehen, als wäre der Krystall aus dickeren und dünneren 12seitigen Tafeln zusammengeleimt, die nicht immer genau über einander passten. Sie haben einen Blätterdurchgang, in dessen Richtung sie sich mit ebenen Flächen spalten lassen, die einen metallähnlichen Glanz haben, und deren Farbe zwischen grau und gelb spielt, wovon aber ersteres die Hauptfarbe ist. Auswendig ist die Farbe stahlgrau, ins Bräunliche. Auf dem Querbruch wird es von dem Nagel geritzt, aber nicht auf den Seiten. Beim Glühen giebt es Wasser, welches ein wenig Ammoniak enthält. Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet	Sauerstoffrelation
Kieselsäure . .	46,27	45,11	6.
Thonerde . .	25,10	25,10	3.
Eisenoxyd *) .	15,60	15,15	
Talkerde . . .	3,80	3,80	
Manganoxydul	0,89	0,89	. . . 1.
Kali	2,70	2,70	
Natron	1,20	1,20	
Wasser . . .	6,00	6,60	1.
Fluor, eine Spur	—	—	
	101,56.		

Der Rechnung liegt folgende Formel zu Grunde:

$$\left.\begin{matrix} f \\ M \\ mg \\ K \\ N \end{matrix}\right\} S^3 + 3AS + Aq.$$

*) In der Formel zu Oxydul reducirt; von seiner Aufnahme als Oxyd hängt der Überschuss in der Analyse ab.

Digitized by Google

Die theoretische Formel ist: $\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si} + \dot{\bar{H}}$*).

Deweylit. **Thomson****) hat ein Mineral von Amerika, ohne genauer bestimmten Fundort, beschrieben, welches er *Deweylit* genannt hat. Es ist hell weissgelb, amorph, von splittrigem Bruch, harzglänzend, leicht zu pulverisiren. Specif. Gew. 2,2474. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde	41,42
Talkerde	25,53
Natron	6,25
Thonerde	4,47
Ceroxyd	3,57
Wasser	19,86.

***Bekannte Mineralien.* Diamant.** Zu der in der physikalischen Abtheilung S. 37 bereits angeführten Structur des Diamants habe ich hier noch Folgendes hinzuzufügen:

Parrot***) hat einen im Ural gefundenen Diamant aus der Sammlung der Gräfin **Porlier** untersucht, in welchem eine schwarze Masse eingeschlossen ist, die wie Kohle aussieht. **Parrot** schliesst daraus, mit wenig Wahrscheinlichkeit, dass der Diamant sich auf vulkanischem Wege gebildet habe, und dass dieser schwarze Fleck Kohle sei, die nicht zu Diamant krystallisirt wäre.

Zinkblende. **Damour******) hat eine rothe Zinkblende von

---

*) In der Abhandlung sind die Formeln unrichtig abgedruckt, was ich hier berichtige, da ich für die Richtigkeit des Abdrucks in den Abhandlungen der Academie verantwortlich bin.

**) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 39.

***) Neues Jahrbuch für Mineralogie, u. s. w. 1838. Heft 5. S. 540.

****) Journ. für pract. Chemie XIII, pag. 354.

Digitized by Google

Nuissière bei Beaujeu untersucht, worin er 1,136 Procent Kadmium fand.

Schwefelkies, Verwitterungs-Producte desselben.

Scheerer*) hat die Producte von verwitterndem Schwefelkies untersucht, welcher sich an einem alten Arbeitsort im Alaunschiefer bei Modum in Norwegen fand. Die hauptsächlichste Masse ist dunkelbraun und besteht aus 80,43 Eisenoxyd, 6,00 Schwefelsäure und 13,57 Wasser $= 2\ddot{\overline{F}}e^7\dddot{S} + 21\dot{\overline{H}}$. Sie dürfte wohl als ein Gemenge von basischem Salz mit dem Hydrat $\ddot{\overline{F}}e^2 + \dot{\overline{H}}^3$, anzusehen sein. Ein geringerer Theil ist hellgelb, tropfsteinartig, und besteht aus 49,37 Eisenoxyd, 5,03 Natron, 32,47 Schwefelsäure, und 13,13 Wasser, er ist ein basischer Eisenoxyd-Natron-Alaun $= \dot{N}a\dddot{S} + 4\ddot{\overline{F}}e\dddot{S} + 9\dot{\overline{H}}$. Ein dritter Theil ist Gyps, welcher zeigt, wohin die Schwefelsäure von allem Schwefel ihren Weg genommen hat.

Rothgülden.

Wöhler**) hat gezeigt, dass das Rothgülden mit Leichtigkeit analysirt werden kann durch Erhitzen, zuerst in einem Strom von Wasserstoffgas und, nachdem aller Schwefel weggeführt ist, in einem Strom von Chlorgas. Lichtes Rothgültigerz, worin das Antimon durch Arsenik vertreten ist, kann durch Zusammenschmelzen von $3\acute{A}g$ mit $\acute{\dddot{A}}s$ künstlich nachgebildet werden; sie verbinden sich unter Feuererscheinung zu einer geschmolzenen, nach dem Erkalten cochenillrothen, durchscheinenden Masse. Auch diese wird durch Wasserstoffgas zersetzt. So lange die Masse geschmolzen ist, gehen Schwefelwasserstoff und Arsenik mit

*) Poggendorff's Annalen XLV. pag. 138.

**) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 157.

Digitized by Google

Leichtigkeit weg, aber am Ende bleibt das Silber mit 1 Procent Arsenik zurück, von dem das Arsenik, wenigstens in Glas, nicht abgetrieben werden kann. Auch Blei-Hyposulfantimonit (Zinkenit) lässt sich beim Erhitzen in Wasserstoffgas in Antimonblei verwandeln, wiewohl reiner Bleiglanz durch Wasserstoffgas nicht zersetzt wird.

Selenquecksilber.

In Mexico bei San Onofre im Bergdistrikte Mineral del Monte hat man ein Quecksilbererz gefunden, das einen braunrothen Zinnober enthält, woraus man Quecksilber zu gewinnen beabsichtigt. Davon sind Stufen nach Berlin gekommen, die H. Rose untersucht, und aus 1 Atom Selenquecksilber mit 4 Atomen Schwefelquecksilber bestehend gefunden hat.*)

Das Selen ist ferner bei Hildburghausen gefunden worden. Kersten hat 3 daher erhaltene Mineralien untersucht, wovon 2 nach den Formeln $CuSe + 2PbSe$ und $CuSe + 4PbSe$ zusammengesetzt waren, und das dritte, welches dem Grün-Bleierz gleicht, ist selenigsaures Bleioxyd. Kersten hat das Selen ferner in den Kupferoxydulkrystallen von Rheinbreitbach und in dem Kupferpecherz von Hildburghausen gefunden.

Eisenrose.

Die für krystallisirtes Eisenoxyd gehaltene sogenannte Eisenrose aus der Schweitz ist von v. Kobell**) analysirt worden, der sie aus 82,49 Eisenoxyd, 4,84 Eisenoxydul und 12,67 Titansäure zusammengesetzt gefunden hat.

Agat. Farbe desselben.

Turpin***) sucht zu beweisen, dass die Farbe

*) Briefliche Mittheilung.

**) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 409.

***) Comptes rendus, 1838, 1 Sem. pag. 256.

des Agats und Karneols von *Protococcus kermesinus* herrührt, welches bei der Bildung dieser Mineralien in die Kieselgelée, die darauf zu Agat und Karneol erhärtete, eingeschlossen worden sei. Diese kleinen Pflanzenkörper sollen zuweilen mit dem Microskop ganz deutlich unterschieden werden können. Da man weiss, dass diese Quarzarten Infusionsthierchen in allen Stadien der Entwickelung einschliessen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch Pflanzenstoffe darin gefunden werden können.

Sassolin. Erdmann*) hat gezeigt, dass das, was man Sassolin genannt, und für natürliche Borsäure angesehen hat, ein saures Ammoniaksalz davon ist. Als es in Alkohol gelöst, und die Lösung mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel Platinsalmiak nieder, 3,18 Procent Ammoniak vom Gewicht des Sassolins entsprechend. Das Ammoniak kann auch durch Hitze ausgetrieben werden, so wie auch mit Kalihydrat, welches beim Zusammenreiben damit einen starken Ammoniakgeruch daraus entwickelt.

Olivin. Lappe**) hat einen Olivin von Grönland untersucht, der in keiner basaltischen Gebirgsart vorzukommen scheint, sondern zusammen mit Magneteisenstein, Strahlstein, Glimmer und Bitterspath. Er bestand aus:

Kieselerde	40,001
Talkerde	43,089
Eisenoxydul . . .	16,213
Nickeloxyd, Manganoxydul .	0,540
Thonerde	0,060
Kupfer	Spuren
	99,912

*) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 72.

**) Poggendorff's Annal XLIII. pag. 669.

Digitized by Google

Er ist also gleichartig mit dem von vulkanischen Gebirgsarten herstammenden.

Damour*) hat ein braunes Kupfersilicat aus Sibirien untersucht, welches bestand aus: Kupfersilicat.

Kieselerde . . .	17,7
Eisenoxyd . .	49,2
Kupferoxyd .	12,0
Wasser . . .	20,6.

Es war also ein Gemenge von wasserhaltigem basischen kieselsauren Kupferoxyd mit basischem kieselsauren Eisenoxyd. Damour hält es für ein Gemenge von Supersilicat $\dot{C}u^3 \dddot{S}i^4 + 12\dot{H}$ mit Eisenoxydhydrat, was sicher eine unrichtige Ansicht ist.

Das von Glocker Stilpnomelan benannte Mineral von Obergrund bei Zuckmantel im östreichischen Schlesien, ist von Rammelsberg**) analysirt worden. Die amorphe Beschaffenheit des Minerals und die variirenden Resultate, welche es bei verschiedenen Analysen gaben, weisen aus, dass es keine constante Zusammensetzung hat und fremde Einmengungen enthält. Eine von den Analysen gab: Eisenoxydul-silicat.

Kieselerde	46,167
Eisenoxydul . . .	35,823
Talkerde	2,666
Thonerde	5,879
Kali mit Natron .	0,750
Wasser	8,715.

Wenn die Thonerde darin die Kieselerde ersetzt und die Talkerde das Eisenoxydul, so kann es hauptsächlich als $fS^3 + Aq$. angesehen werden.

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 351.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 127.

Giesekit. **Tamnau***) hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der sogenannte Giesekit von Grönland dasselbe Mineral wie Nephelin und Eläolith sei; die äusseren Umstände sprechen dafür. Der Giesekit ist von **Stromeyer** mit $8\frac{1}{4}$ Procent Verlust analysirt worden, und wenn dieser Natron gewesen ist, so haben sie auch eine ganz analoge Zusammensetzung.

Natron-Spodumen. **Hagen****) hat den Natron-Spodumen, **Breithaupt's** Oligoklas, von Arendal untersucht, und dabei dasselbe Resultat erhalten, wie ich von dem vom Danviksberg (Jahresb. 1826 S. 226) erhielt. Ich habe nachher dasselbe Mineral von Ytterby analysirt, und stelle hier das Resultat daneben:

	H.	B.
Kieselerde . .	63,51	61,55
Thonerde . .	23,09	23,80
Talkerde . . .	0,77	0,80
Kalkerde . . .	2,44	3,18
Natron	9,37	9,67
Kali	2,19	0,38.

Die Formel $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\bar{A}}l\ddot{S}i^2$, oder: $\left.\begin{matrix}N\\K\\C\\M\end{matrix}\right\} = S^3 + 3AS^2$.

Natrolith und Cancrinit. **G. Rose** hat das blaue Fossil von Miask untersucht, welches *Cancrinit* genannt worden ist, nach dem russischen Finanz-Minister Grafen **Cancrin**. Er hat gefunden, dass es die Zusammensetzung des Natroliths hat***), und dass seine Zusammen-

*) **Poggendorff's** Annal. XLIII. pag. 149.

**) Das. XLIV. pag. 329.

***) Briefliche Mittheilung.

Digitized by Google

setzung am richtigsten durch die Formel $Na\,Cl + \dot{N}a^{3}\dddot{S}i + \ddot{A}l\dddot{S}i$ ausgedrückt wird.

Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel fand er in der Analyse eines anderen, zugleich mit dem vorhergehenden im Ilmengebirge vorkommenden, bis jetzt unbemerkten Minerals, welches zwar derb ist, aber sehr deutliche Durchgänge hat, die parallel mit den Seiten eines regulären sechsseitigen Prismas sind. In diesem Mineral, welches keine Benennung erhalten hat, ist das Chlornatrium des ersteren durch 1 Atom kohlensaure Kalkerde ersetzt, so dass das Mineral aus $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{N}a^{3}\dddot{S}i + \ddot{A}l\dddot{S}i$ besteht.

Comptonit.

Melly*) hat den Comptonit analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde . .	37,00
Thonerde. . .	31,07
Kalkerde . . .	12,60
Natron	6,25
Wasser. . . .	12,24.

$= NS + 2CS + 9AS + 6Aq$. Er ist sehr nahe mit dem Thomsonit verwandt, der nach meiner Analyse (Jahresb. 1823 S. 96) $NS + 3CS + 12AS + 10Aq$. ist; schreibt man die Formel $\left.\begin{matrix}N\\C\end{matrix}\right\}S + 3AS$, so unterscheiden sich beide nur durch ungleiche Wasseratome.

Gmelinit.

Connell**) hat den Gmelinit von Antrim in Irland, den Hydrolith der englischen Mineralogen, analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 511.

**) Das. XIV. pag. 49.

Digitized by Google

Kieselerde . .	48,56
Thonerde. . .	18,05
Kalkerde . . .	6,13
Natron	3,85
Kali	0,39
Eisenoxyd . .	0,11
Wasser. . . .	21,66,

entsprechend der Formel: $\left.\begin{matrix}C\\N\\K\end{matrix}\right\} S^3 + 3AS^2 + 7Aq.$

Idokras. Hess*) hat unter seiner Leitung von Ivanov den Idokras von Slatoust analysiren lassen, und aus diesen Analysen das Resultat gezogen, dass der Idokras und Granat nicht gleiche Zusammensetzung haben, also gerade das Gegentheil von dem was Magnus dargelegt hat. Wenn die Formel des Granats $\dot{R}^3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$ ist, so ist die des Idokrases $2\dot{R}^3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$.

Varrentrapp hat darauf unter Rose's Leitung dasselbe Mineral analysirt, und folgende ist eine Vergleichung der Analysen von Ivanov, Magnus und Varrentrapp vom Idokras von Slatoust:

	Ivanov	Magnus	Varrentrapp
Kieselerde . .	37,079	37,178	37,55
Thonerde . .	14,159	18,107	17,88
Kalkerde . . .	30,884	35,790	35,56
Eisenoxydul .	16,017	4,671	6,34
Talkerde . . .	1,858	2,268	2,62,

was bei den beiden letzteren mit der Granatformel übereinstimmt. Varrentrapp hat ausserdem die

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 341 und 343.

Digitized by Google

von Magnus gemachte Entdeckung bestätigt, dass das specif. Gewicht des Idokrases durch Schmelzen von 3,346 zu 2,94 vermindert wird (Jahresb. 1832 S. 203).

Diallag.

Regnault*) hat den Diallag und die Bronzite von Traunstein bei Salzburg, Piemont, Gulsen in Steiermark, vom Ural, und von Ulten in Tyrol analysirt, die alle das von Köhler schon vor 10 Jahren erhaltene Resultat seiner vortrefflichen Arbeit über diese Mineralien (Jahresb. 1830 S. 200) bestätigen, dass sie nämlich von, in ungleichen Proportionen gemischten, Silicaten von Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul bestehen, in welchen die Kieselerde zweimal so viel Sauerstoff als die Base enthält und in den meisten durch kleine Quantitäten Thonerde ersetzt wird. Regnault fand in allen Wasser von 1,6 bis zu 3,32 Procent.

Lepidolith und Lithionglimmer.

Regnault**) hat dabei zwei Arten von Lithionglimmer analysirt, nämlich rosenfarbenen Lepidolith aus einem Kaolin, der in der Porcellanfabrik zu Wien angewandt wird, und einen gelben Glimmer, dessen Fundort nicht angegeben ist. Er fand darin:

	Lepidolith	Gelber Glimmer
Kieselerde . . .	52,40	49,78
Thonerde	26,80	19,80
Manganoxyd . .	1,50	—
Eisenoxyd . . .	—	13,22
Kali	9,14	8,79
Lithion	4,85	4,15
Fluor	4,40	4,24
	99,09.	100,06.

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 66.

**) Das. LXIX. pag. 72.

Digitized by Google

In dem einen von diesen ist die Thonerde durch ein wenig Manganoxyd substituirt, in dem andern durch ziemlich viel Eisenoxyd, wodurch die Farbe von beiden bestimmt worden ist. In beiden ist der Sauerstoffgehalt der Alkalien zusammen 1, der Thonerde und der Metalloxyde zusammen 3, und der Kieselerde 6, aber wegen der Unbestimmtheit, in welcher Verbindung sich das Fluor befinde, liess sich keine Formel aufstellen, zumal da seine Quantität keinem einfachen Sauerstoffäquivalent eines Bestandtheils oder zusammengerechneter Bestandtheile entspricht. Ich habe im Vorhergehenden Regnault's Bestimmungsmethode des Fluors angeführt.

Arfvedsonit. Der Amphibol von Grönland, welchen Brooke*) zuerst als eine eigne Art bestimmte, den man aber nachher, auf Anlass sowohl der Winkelmessungen von Mitscherlich, als auch der Analyse von Arfvedson, mit dem Amphibol wieder vereinigt hatte, ist von v. Kobell auf's Neue analysirt worden. Er fand bei Anwendung der von ihm erfundenen Skale für die ungleiche Schmelzbarkeit der Mineralien (Jahresb. 1839 S. 212), dass der Arfvedsonit viel leichter schmelzbar war, als andere Amphibole, was ihn zur Analyse desselben veranlasste, aus der sich dafür die folgende Zusammensetzung herausstellte, die ich mit Arfvedson's Analyse vergleiche:

*) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 1.

	Kobell	Arfvedson
Kieselerde	49,27	41,81
Thonerde	2,00	12,14
Eisenoxydul	36,12	19,50
Natron mit Spuren von Kali .	8,00	—
Kalkerde	1,50	11,55
Talkerde	0,42	11,20
Manganoxydul	0,62	1,47
Chlor	0,24	
	98,17	97,67.

Arfvedson hat dasselbe Mineral analysirt, was Mitscherlich gemessen hatte und welches von Brooke an Arfvedson gesandt worden war. Es ist also offenbar, dass es nicht dasselbe Mineral war, welches v. Kobell untersucht hat.

Das von v. Kobell analysirte Mineral giebt die Formel:

$$\left.\begin{matrix} N \\ C \\ M \\ mg \end{matrix}\right\} S^3 + 3fS^2,$$

die der Formel des Amphibols analog ist. Durch den Natrongehalt erweist es sich als eine eigne Species, für welche v. Kobell vorschlägt, den Namen *Arfvedsonit* beizubehalten, als Erinnerung an den Entdecker des Lithions.

Der Arfvedsonit kömmt mit Eudialith und Natrolith vor. Seine Zusammensetzung ist der des Krokydolits so ähnlich, dass v. Kobell vermuthet, dass dieser nur ein asbestartiger Arfvedsonit sei.

v. Kobell*) giebt an, dass er bei einer Ana- **Achmit.**

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 412.

lyse des Achmits 3,25 Procent Titansäure gefunden habe, die er sowohl aus der Kieselerde erhielt, wenn diese in kochendem kohlensauren Natron wieder aufgelöst wurde, als auch aus dem Eisenoxyde, wenn dessen Lösung, nach der Reduction mit Schwefelwasserstoff zu Oxydulsalz, mit kohlensaurer Kalkerde behandelt wurde, wobei die Titansäure sich abschied.

Tantalit. Th. Thomson*) hat den Tantalit von Bodenmais und von Middletown in Connecticut in N. Amerika analysirt, welcher letztere kürzlich von Torry entdeckt worden ist. Er hat für die Tantalite ein zu geringes specif. Gewicht, nach Thomsons Wägung nämlich 4,8038, während das von dem von Bodenmais 6,038 ist. Die Analysen geben:

	Middletown	Bodenmais
Tantalsäure . . .	73,90	79,65
Eisenoxydul . . .	15,65	14,00
Manganoxydul .	8,00	7,55
Feuchtigkeit . .	0,35	0,05
	97,90	101,25

Der von Bodenmais enthielt ausserdem ½ Procent Zinnoxyd. Die Ursache des ungleichen specif. Gewichts, welches um ⅕ abweicht, ist nicht einzusehen. Thomson nennt den ersteren *Torrelit* und berechnet seine Formel zu $\dot{M}n^2 \dddot{\bar{T}}a + 2\dot{F}e^2 \dddot{\bar{T}}$, und den letzteren *Columbit*, und berechnet für diesen die Formel $\dot{M}n \dddot{\bar{T}} + \dot{F}e^2 \dddot{\bar{T}}$. Im vollen Widerspruch hiermit hat Dana**) die Krystallfor-

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 217.

**) Sillimans Am. Journal XXXII. pag. 149.

men von diesen beiden Tantaliten und von dem von Haddam verglichen und ihre Formen und Winkel gleich gefunden, mit dem Unterschiede, dass der letztere gewöhnlich vierseitig zugespitzt ist, während die beiden ersteren einen grossen Theil der Endspitze durch eine Fläche ersetzt haben. Das specif. Gewicht des Tantalits von Middletown fand Dana = 5,948 bis 5,95, und des von Bodenmais = 6,038.

Der Tantalit ist ausserdem von Shepard*) in Gestalt von kleinen, 12seitigen Prismen gefunden worden, in Begleitung von hemitropischem Zinnerz bei Beverly in Massachusets in Nordamerika.

Chromsaures Bleioxyd.

Johnston**) hat angegeben, dass rothes molybdänsaures Bleioxyd nicht molybdänsaures, sondern chromsaures Bleioxyd sei, welches also dimorph wäre, und in der neuen Form isomorph mit molybdänsaurem Bleioxyd. G. Rose***) hat dies untersucht und gefunden, dass die Verbindung molybdänsaures Bleioxyd ist, gefärbt durch sehr wenig chromsaures Bleioxyd.

Calstronbarit.

Shepard****) hat unter dem Namen *Calstronbarit* ein Mineral von Scoharie N. Yersey beschrieben, welches aus einer Verbindung von schwefelsaurer Baryterde mit kohlensaurer Strontianerde und kohlensaurer Kalkerde $= \dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Sr}\ddot{C} + 2\dot{Ba}\dddot{S}$ besteht; es enthält 12,15 kohlensaure Kalkerde, 22,3 kohlensaure Strontianerde und 65,55 schwe-

*) Sillimans Am. Journal XXXIV. pag. 402.

**) L. and E. Phil. Mag. XII. p. 387.

***) In einem Briefe mitgetheilte Angabe.

****) Sillimans Am. Journal XXXIV. pag. 161.

Digitized by Google

felsaure Baryterde. Es hat ein blättriges Gefüge, entsprechend einem geraden rhombischen Prisma. Es kömmt in secundärem Kalkstein mit kohlensaurer Strontianerde vor.

Emmonit. Thomson*) hat unter dem Namen *Emmonit* ein Mineral von Massachusets beschrieben, welches kohlensaure Strontianerde ist, in der ein Theil durch kohlensaure Kalkerde ersetzt ist.

Schwefelsaure Thonerde. Rammelsberg**) hat die natürliche schwefelsaure Thonerde analysirt, welche im Lignit zu Kolosoruk bei Bilin in Böhmen vorkommt. Sie besteht wie gewöhnlich aus $\ddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{S}}^3 + 18\dot{\text{H}}$.

Eisenoxydul-Alaun. Derselbe Chemiker hat ferner zwei Arten von Haarsalz oder Federalaun untersucht, die eine von Bodenmais und die andere aus den Quecksilbergruben bei Moersfeld in Zweibrücken. Sie geben:

	Bodenmais	Moersfeld
Schwefelsäure . . .	35,710	36,025
Thonerde	12,778	10,914
Eisenoxydul	0,667	9,367
Manganoxydul . .	1,018	—
Kalkerde	0,640	—
Talkerde	0,273	0,235
Kali	0,324	0,434
Wasser	47,022	43,025.
	98,432	100,100.

Der letztere ist offenbar $= \dot{\text{Fe}}\,\dddot{\text{S}} + \ddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{S}}^3 + 24\dot{\text{H}}$, verunreinigt durch eine kleine Menge von Kali und Magnesia-Alaun, und er würde ganz in Kali-

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 235.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 129.

Alaun verwandelt werden, wenn man darin Eisenoxydul und Talkerde durch Kali ersetzte. Aber der erstere ist ein Gemisch von schwefelsaurer Thonerde mit Eisenoxydul-Alaun, Talkerde-Alaun, Manganoxydul-Alaun, und Kali-Alaun.

Apjohn*) hat ein natürliches Salz analysirt, welches ein 20 Fuss mächtiges Lager bei Algoa Bay, ungefähr 100 schwed. Meilen nördlich vom Cap in Afrika, ausmacht. Es bildet eine amiantähnliche, seideglänzende Masse, von dem Geschmack und der Löslichkeit des Alauns. Es bestand aus: Mangan-oxydul-Alaun.

Schwefelsäure . . .	32,79
Thonerde	10,65
Manganoxydul . . .	7,33
Bittersalz	1,08
Wasser	47,60
	99,45.

$= \dot{M}n\dddot{S} + \ddot{A}l\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$, wobei ein geringer Theil Manganoxydul durch Talkerde ersetzt ist **).

Rammelsberg***) hat ein schwefelsaures Eisenoxydsalz untersucht, welches unter dem Lignit bei Kolosoruk in Gestalt einer derben, ochergelben Masse vorkommt, woraus Wasser nichts auflöst. Dieses Mineral besteht aus: Basisches schwefelsaures Kali-Eisenoxyd.

Eisenoxyd	46,736
Schwefelsäure.	32,111
Kali	7,882
Kalk	0,643
Wasser mit einer Spur von Ammoniak	13,564

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 472.

**) Dieses Salz ist ohne Zweifel dasselbe, welches bereits 1833 von Hausmann u. Stromeyer ausführlich beschrieben und analysirt worden ist. Vrgl. Jahresb. 1835. p. 198. W.

***) Das. XLIII. pag. 132.

Digitized by Google

was ungezwungen die Formel $\dot{K}\dddot{S} + \bar{\dddot{F}}\dddot{S} + 9\dot{\bar{H}}$ giebt, oder ganz dieselbe Verbindung, welche ich vorhin, als von Scherer unter den Zersetzungsproducten des Schwefelkieses in dem Modumer Alaunschiefer gefunden, angeführt habe, mit dem Unterschied, dass da das Kali durch Natron ersetzt ist.

Steinkohlen, Lignit und Torf.

Regnault *) hat eine ausführliche Untersuchung der Brennmaterialien aus dem Mineralreiche angestellt. Er hat sie auf dieselbe Weise, wie Richardson (Jahresb. 1839 S. 238) verbrannt und die Quantität der einfachen Bestandtheile verschiedener französischer und deutscher Anthracite, Steinkohlen, Lignite bestimmt. Seine Resultate stimmen im Ganzen mit denen von Richardson überein. Es würde hier zu weitläufig werden, seine Zahlen aufzuführen, in Betreff derer ich auf seine Abhandlung verweisen muss.

Eigenthümliche Steinkohle von Fünfkirchen in Ungarn.

Vor einigen Jahren empfahl ein ungarischer Arzt, Polya, ein Heilmittel gegen Herpes, welches von ihm aufgefunden, und Anthrakokali genannt worden ist. Dieses Mittel wird auf die Weise bereitet, dass Steinkohle von Fünfkirchen in Ungarn und zwar von der Sorte, welche daselbst Schwarzkohle genannt wird, so fein wie möglich pulverisirt, und in krystallisirtes, vorher zum Schmelzen erhitztes Kalihydrat eingemischt wird so lange sich noch etwas auflöst. Man bekommt dann eine schwarze Masse, die sich in Wasser ohne einen anderen Rückstand löst, als was im Überschuss zugemischt worden ist. Diese

---

*) Annal. der Pharmacie XXV. pag. 246; und in Annal. des Mines XII. pag. 161 – 260.

Digitized by Google

Lösung enthält nun das Heilmittel Anthrakokali. Viele andere Steinkohlenarten zeigten dieses Verhalten nicht, was ausweist, dass die Schwarzkohle von Fünfkirchen von einer anderen Natur ist, als die gewöhnliche Steinkohle, vermuthlich im Ganzen den schwarzen in kaustischem Kali löslichen Rückständen gleichend, welche nach der Destillation verschiedener Pflanzensäuren, z. B. der Weinsäure, erhalten werden, wenn man die Masse gegen das Ende nicht über + 250° bis 300° erhitzt. Buchner*) hat gezeigt, dass eine Steinkohle von derselben Art auch in der Gegend von München vorkommt. Es ist klar, dass es von wissenschaftlichem Interesse ist, diese Steinkohlenarten zu unterscheiden, und dass eine chemische Untersuchung der Constitution der löslichen von wissenschaftlichem Werth ist.

Bekanntlich kommt eine Art Bergtalg, Schererit genannt, bei Utznach in Braunkohlenlagern in unveränderten Holzstämmen vor. Dieser ist von Kraus**) genauer untersucht worden. Dieser krystallinische Körper schmilzt bei + 114° und kann dann in einem offenen Gefäss allmälig in Gestalt einer wolligen Masse sublimirt werden. Wird er dagegen in einer Retorte der trocknen Destillation unterworfen, so fängt er bei + 160° an Blasen zu geben, bei + 200° geräth er ins Kochen und wird zersetzt, anfangs geht ein farbloses Oel über, dann kommt ein gefärbter und am Ende ein schwarzer Theer, und in der Retorte bleibt Kohle zurück. Schererit.

*) Buchner's Repert. Z. R. XIII. pag. 385.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 141.

Digitized by Google

Der Schererit ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, woraus er beim Erkalten, wenn die Lösung in der Wärme gesättigt war, beinahe ganz und gar in feinen Blättern anschiesst. Dagegen ist er leichtlöslich in Äther und fetten Ölen. In Kali ist er unlöslich. Von Schwefelsäure wird er aufgelöst, aber geschwärzt. Salpetersäure löst ihn unverändert auf und Wasser fällt ihn daraus in Gestalt eines weissen krystallinischen Körpers. Er ist geruchlos, auch in Dampfform. Bei der Analyse durch Verbrennung wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	92,08	92,90	1	92,45
Wasserstoff . . .	7,40	7,44	1	7,55.

Er ist also CH, oder wenigstens besteht sein Atom aus einer gleichen Anzahl von Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff, wie z. B. das Benzin.

Wird der Schererit so lange destillirt, als er ein farbloses Destillat giebt, so bekommt man ein Liquidum, in welchem sich krystallinische Schuppen absetzen. Kraus fand, dass hier, gleichwie bei dem Aetherol, das flüssige und das angeschossene gleiche Zusammensetzung haben, nämlich 87,6 Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff (Verlust 1 Procent), und berechnet dieses zu C^2H^3. Diese Formel entspricht 89,1 Kohlenstoff und 10,9 Wasserstoff, was von dem Resultat sehr verschieden zu sein scheint, zumal das Destillat bestehen kann aus vielen Atomen von jedem Element, $C^{10}H^{16}$, $C^{10}H^{18}$, u. s. w., was sich wohl durch sein specif. Gewicht in Gasform ausmitteln lässt.

Erdharze. Johnston hat verschiedene Erdharze untersucht.

Digitized by Google

*Hatchetin**) kommt mit Eisenerz in Glamorganshire vor. Es ist gelblich, durchscheinend, bildet dünne, perlmutterglänzende Scheiben, hat Wachsconsistenz, fühlt sich fettig an, ist ohne Geruch, und 0,916 specif. Gewicht. Es schmilzt bei 40°,5, riecht dann wie Fett und kann bei mässig regirtem Feuer unverändert überdestillirt werden. Bei langer Verwahrung an der Luft schwärzt es sich; wird es dann geschmolzen, so schwimmt das Geschwärzte ungeschmolzen. Von Alkohol, auch kochendem, wird es wenig aufgelöst. Wird es bis zur Sättigung in kochendem Aether aufgelöst, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten, und besteht dann aus feinen Fäden (Prismen), die auskrystallisirt sind. Der erkaltete Aether enthält wenig aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es beim Kochen. Von kochender Salpetersäure wird es wenig verändert. Bei der Verbrennungs-Analyse wurde es bestehend gefunden aus CH. Hatchetin.

*Middletonit***) kommt in Kohlengruben zu Middleton bei Leeds vor. Er bildet theils $\frac{1}{16}$ Zoll dicke Scheiben zwischen den Kohlen, theils kleine kugelförmige Massen, so gross wie Erbsen. Er ist rothbraun und im Durchsehen tief roth, hart, spröde, leicht zu Pulver zu schaben, welches braun ist. Er besitzt Harzglanz, ist geruch- und geschmacklos, und hat 1,16 specif. Gewicht. Er schwärzt sich in der Luft und sieht dann wie Steinkohle aus, hat aber einen anderen Glanz, als diese. Er verträgt + 210° ohne zu schmel- Middletonit.

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 438.

**) Das. XIII. pag. 436.

Digitized by Google

zen und ohne zersetzt zu werden, kann angezündet werden und brennt dann wie ein Harz; in der trocknen Destillation wird er zersetzt. Alkohol, Aether und Terpenthinöl ziehen sehr wenig davon aus. Von kochender Schwefelsäure wird er zerstört. In kochender Salpetersäure erweicht er, schmilzt, löst sich auf unter Entwickelung von rothen Dämpfen, und giebt eine braune Lösung, die sich beim Erkalten braun trübt, und noch mehr von einer braunen Substanz fallen lässt, wenn sie mit Wasser vermischt wird. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	86,738	20	86,506
Wasserstoff . . .	8,046	22	7,780
Sauerstoff . . .	5,216	1	5,714.

Ozokerit. *Ozokerit**) von einem neuen Fundort, in der Steinkohlengrube von Urpeth bei New-Castle-upon-Tyne. Er hat ungefähr dieselben Eigenschaften, wie der aus der Moldau, aber er ist weicher und schmieriger, und hat dieselbe Zusammensetzung CH. Der Ozokerit soll auch in der Kohlengrube Linlithgow in Schottland vorkommen.

Retinasphalt. *Retinasphalt***) aus dem Lignitlager bei Bovey, kommt in grösseren und kleineren Stücken von erdigem Ansehen und Bruch vor, selten leicht und glänzend. Man findet darin eine Menge von kleinen Kohlenstreifen, die unter dem Microscop eine vierseitige Höhlung zeigen und wie in Kohle umgeänderte Überreste von den Nadeln einer Pinusart aussehen. Der Retinasphalt kann geschmol-

---

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 226.

**) Das. pag. 437.

zen und angezündet werden, brennt dann mit leuchtender, rusender Flamme, schwach aromatischem Geruch und Zurücklassung einer weissen Asche, die aus Kieselerde und Thonerde besteht. Ein Theil von diesem Erdharz ist löslich in kochendem Alkohol, ein anderer, ebenfalls brauner Theil ist darin unlöslich, aber er gleicht nicht dem Asphalt, wie Hatchett angab, der dieses Erdharz zuerst beschrieb. Dieser unlösliche Theil schmilzt nicht beim Erhitzen, aber er kann angezündet werden, worauf er mit Flamme verbrennt. Die von Johnston analysirte Probe enthielt 59,32 Procent eines in Alkohol löslichen Harzes, und 40,68 Proc. eines in Alkohol unlöslichen, von dem 27,45 verbrennlich und 13,23 Asche waren.

Das mit kochendem Alkohol ausgezogene Harz hat folgende Eigenschaften. Es ist hellbraun und harzähnlich, riecht bei +100° harzähnlich, fängt bei +121° an zu schmelzen, ist vollkommen flüssig bei +155°,6, geräth bei +205° ins Kochen und wird zerstört. Es ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, leichtlöslich in Aether. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	77,414	21	77,171
Wasserstoff . .	8,508	28	8,400
Sauerstoff . . .	14,678	3	14,429

Das Harz der Pinusarten ist $C^{20}H^{30}O^{2}$ (Jahresb. 1837 S. 255); bei der Bildung aus Terpenthinöl $C^{20}H^{32}$, in der Luft entsteht auf Kosten von 2 Atomen Wasserstoff aus dem Oel 1 Atom Wasser während der Rückstand 2 Atome Sauerstoff aufnimmt. Wenn bei der fortschreitenden Veränderung des Harzes noch 2 Atome Wasserstoff auf

Digitized by Google

Kosten der Luft in Wasser verwandelt werden, und der Rückstand statt dessen 1 Atom Kohlenoxyd aufnimmt, so entsteht $C^{21}H^{28}O^{3}$, welches die Zusammensetzung des hier untersuchten Harzes ist. Johnston glaubt, dass sich dieses Kohlenoxyd auf Kosten eines in höherer Temperatur zerstörten Colophoniums gebildet haben könne.

Johnston hat gefunden, dass es sich mit Basen verbinden kann, aber er hat diese Verbindungen in Alkohol, worin sie etwas löslich sind, hervorzubringen gesucht, wodurch er verhindert wurde, zu einem bestimmten Resultat zu kommen; es wurden die Verbindungen mit Silberoxyd, Bleioxyd und Kalkerde hervorgebracht. Sie sind braun, pulverförmig. Die Silberverbindung gab 41,78 bis 43,5 Procent Oxyd, nach der Rechnung hätten 41,1 erhalten werden sollen. Die Kalkverbindung enthielt 10,312 Procent Kalk, entsprechend der Formel $2\dot{C}a + 3C^{20}H^{28}O^{3}$, die 10,242 Kalk voraussetzt. Die Verbindung war durch Vermischung einer Lösung des Harzes in Alkohol mit einer Lösung von Chlorcalcium in Alkohol dargestellt, und musste also Harz in Überschuss enthalten. Die Alkalien geben mit dem Harze lösliche Verbindungen, die sich aus der Flüssigkeit niederschlagen, wenn diese mehr Alkali enthält als das Harz sättigen kann. Mit dem Harzalkali diese Verbindungen zur Analyse darzustellen, wurde nicht versucht.

Elastisches Erdharz *) aus der Grube Odin in Derbyshire wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 442.

Kohlenstoff	. .	85,474
Wasserstoff	. .	13,283
Sauerstoff	. . .	1,243,

woraus man also einsicht, dass die Analyse von Henry d. J. (Jahresb. 1827 S. 233) in hohem Grade unrichtig gewesen ist, da nach dieser Angabe der Sauerstoff fast die Hälfte vom Gewicht des Harzes ausmachte. Mit Wasser und Alkohol ausgekochtes, elastisches Erzharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . .	84,385	83,671
Wasserstoff . .	12,576	12,535
Sauerstoff . . .	3,039	3,794.

Erhärtete Stücke von diesem Harz enthielten:

Kohlenstoff . .	85,958	86,177
Wasserstoff . .	12,342	12,423
Sauerstoff . . .	1,700	1,400.

Guayaquilit *) nennt Johnston ein Erdharz, welches bei Guayaquil in S. Amerika grosse Lager bilden soll. Es ist blassgelb, undurchsichtig, leicht zu pulverisiren, schmeckt bitter, erweicht bei + 70° und schmilzt bei + 100°, ist zähe und klebrig während des Erkaltens; erstarrt ist es halbdurchsichtig, aber dunkler von Farbe. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Wasser löst etwas davon auf. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, die Lösung ist intensiv bitter und setzt bei langsamer Verdunstung blassgelbe, prismatische Krystalle ab. Specif. Gewicht = 1,092. Guayaquilit.

Es wird leicht von Kalihydrat aufgelöst, weniger leicht von kaustischem Ammoniak. Die Lösungen sind gelb. Die Alkohollösung dieses Erd-

*) L. and E. Phil. Mag. XIII. pag. 329.

Digitized by Google

harzes, welche blassgelb ist, wird durch einige Tropfen Ammoniak dunkelrothbraun. Die Alkohollösung giebt mit Silberlösung anfangs keinen, aber nach einer Weile einen geringen und dunklen Niederschlag, der durch zugesetztes Ammoniak vermehrt und schwarz wird. Dieses Erdharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	76,665	20	76,783
Wasserstoff . .	8,174	26	8,148
Sauerstoff . . .	15,161	3	15,069

Johnston hat die Silberoxydsalze desselben untersucht und gefunden, dass sie in mehreren ungleichen Verhältnissen hervorgebracht werden. Der Niederschlag mit Ammoniak aus einem Gemisch der Alkohollösung des Harzes mit salpetersaurem Silber gab: 75,57 Procent Silberoxyd $= \dot{A}g^4 + C^{20}H^{26}O^3$; mit Alkohol gekocht gab diese Verbindung ein darin lösliches Silbersalz, welches beim Erkalten mit brauner Farbe niederfiel, und 14,94 Procent Silberoxyd enthielt $= \dot{A}g + 4C^{20}H^{26}O^3$, und eine dritte, direct gefällte Verbindung gab 26,888 Procent Silberoxyd $= \dot{A}g + 2C^{20}H^{26}O^3$.

Bergtheer. Schrötter*) hat einen Bergtheer beschrieben, der in Ungarn auf einer Wiese, in der Nachbarschaft von mächtigen Steinkohlenlagern, mit Wasser hervorkommt, und welcher im Orte als Wagenschmier gebraucht wird. Er soll aus $C^5H^{11}O^2$ bestehen. Er löst sich schwierig aber vollkommen in Alkohol, aus der Lösung setzen sich kleine

*) Neues Jahrb. für Mineralogie. Mai 1838. S. 547.

Digitized by Google

Krystalle ab, die nicht untersucht worden sind. Bei der trocknen Destillation wird er zerstört. Von flüchtigen Ölen, von Säuren und Alkalien wird er aufgelöst. Wird er in einer Retorte lange einer Temperatur von + 100° ausgesetzt, so destillirt ein farbloses Öl ab, und am Ende bleibt eine kohlschwarze Substanz zurück. Diese wurden nicht untersucht, wiewohl sie die eigentlichen Bestandtheile dieses Bergtheers zu sein scheinen. Einige wenige Versuche wurden über den Einfluss der Schwefelsäure auf das Öl angestellt, dessen Zusammensetzung, so wie auch die des zurückgebliebenen Erdpechs zu kennen wichtig gewesen wären.

Petroleum.

Böttger*) giebt folgende Methode zur Reinigung des Petroleums an: Zwei Pfund Petroleum werden mit 12 Loth rauchender Schwefelsäure vermischt, und damit 8 Tage lang oft umgeschüttelt. Dann wird es abgegossen, mit Wasser wohl ausgewaschen, davon wieder abgegossen und auf Stücke von kaustischem Kali gestellt, um es zu trocknen. Sollte diese Methode wohl leichter sein, als es mit Wasser zu destilliren und das Öl mit Chlorcalcium zu trocknen?

Sumpferz aus huminsaurem Eisenoxyd.

Nöggerath und Mohr**) haben ein Sumpferz beschrieben, welches sich in einem Lager von ¼ Zoll Mächtigkeit in der Nachbarschaft von Marienbad findet, 10 bis 12 Zoll unter der Erdoberfläche. Es besteht aus:

*) Annalen der Pharmacie XXV. pag. 100.

**) Das. XXV. pag. 93.

Eisenoyd	39,58
Huminsäure .	20,40
Wasser	36,42
	96,40.

Die fehlenden 3,6 waren schwefelsaures Eisenoxydul und Bittersalz, welche mit Wasser ausgezogen werden konnten.

Schwedische Sumpf- und Seeerze.

L. Svanberg hat im Auftrage des Eisenkontors 32 Sumpf- und Seeerze analysirt; ich lasse hier die von ihm für den Jahresbericht mitgetheilte tabellarische Übersicht der Resultate ihrer Analysen folgen:

Digitized by Google

Die Analyse der
Procenten gegeben:

		Kiesel-säure.	Eisen-oxyd.	Man-gan-oxyd.	Wasser u. Orga-nisches. (Ver-lust.)
	Seeerz 8	7,146	65,576	3,871	16,219
	— 1	8,038	68,448	3,705	10,727
	— 1	6,688	69,056	1,995	15,117
	— 4	7,376	68,823	0,640	13,789
	— 2	7,049	75,865	0,721	10,836
	— 9	5,854	69,953	1,974	16,187
	— 1	11,660	71,183	1,837	11,041
	— 4	8,509	74,772	0,723	11,006
Aus Småland	— 7	10,697	57,081	16,185	12,924
	— 2	9,185	70,380	4,005	13,797
	— 6	8,536	56,475	15,881	13,290
	Sumpferz 9	41,258	45,260	0,463	7,576
	Seeerz 3	13,569	59,947	10,132	10,699
	— 9	6,399	60,863	11,501	15,780
	— 7	8,444	62,305	10,110	13,043
	— 9	7,725	74,109	0,919	13,074
	Seeerz 5	17,158	61,004	2,202	12,724
	— 0	22,343	43,225	12,340	14,321
	— 3	11,240	64,126	1,525	15,250
	— 4	11,327	61,843	3,432	16,538
	— 8	17,865	65,790	0,832	11,178
	— 8	9,492	35,394	34,715	14,686
Aus Wermland	Sumpferz 1	18,321	61,123	0,898	16,576
	Seeerz 1	13,000	59,860	5,425	15,121
	— 5	5,488	70,803	3,023	16,146
	— 5	7,883	67,590	1,451	17,814
	— 0	8,117	63,287	7,952	15,766
	— 2	10,106	68,026	1,696	14,935
	— 3	15,501	63,496	2,275	14,005
Seeerz von Bergviken in 0		19,607	52,862	10,848	10,299
Aus Dalarne	Seeerz von	8,027	70,049	1,783	15,874
	— 3	39,844	43,527	3,446	7,701

Digitized by Google

Pflanzenchemie.

Allgemeine vegetabilisch-chemische Verhältnisse.

Veränderung der Samen in Wasser.

Edwards und Colin*) haben die Gase untersucht, welche aus Samen während des Quellens in Wasser entwickelt werden. Sie liessen ungefähr 100 Grammen weisser Bohnen 4 bis 6 Tage lang in Wasser, dessen Gehalt an atmosphärischer Luft vorher bestimmt worden war, quellen, in einem Apparate, der von der Luft dadurch abgeschlossen war, dass man ihn mit Wasser gefüllt hatte, und aus welchem ein Gasrohr das Gas so ableitete, dass es aufgefangen werden konnte. Auf diese Weise wurde sehr wenig Gas aufgesammelt, aber das Wasser, worin die Bohnen gelegen hatten, gab beim Auskochen ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter Kohlensäuregas, beinahe kein Sauerstoffgas und den ursprünglichen Gehalt des Wassers an Stickgas. Das positive Resultat davon ist, dass die Bohnen beim Quellen den Sauerstoffgas-Gehalt aus der Luft des Wassers aufgesogen haben, mit Zurücklassung des Stickgases, und vielmal mehr Kohlensäure entwickelt haben, als aus dem Gehalt des Wassers an Sauerstoffgas gebildet werden konnte. Die Bohnen keimten nachher in der Erde.

Sie ziehen hieraus das Resultat, dass die Sa-

*) Comptes rendus, 1838, 2de Sem. pag. 922.

Digitized by Google

men während des Quellens eine Portion Wasser zersetzen, dessen Sauerstoff in Kohlensäure verwandeln, und dessen Wasserstoff binden. Sie sehen dieses Resultat ebenfalls als positiv an. Aber es ist weit entfernt, dieses zu sein. Denn seitdem wir die Metamorphosen organischer Körper kennen gelernt haben, ist es eben so wahrscheinlich, dass die Entwickelung der Kohlensäure das Product einer solchen Metamorphose ist, wobei das Wasser entweder nicht gebunden wird, oder zu gleichen Äquivalenten seiner Bestandtheile eingeht.

Elektrischer Strom während der Vegetation.

Blake*) brachte eine lebende Pflanze in eine solche Stellung, dass eins von ihren Blättern auf der Oberfläche von Wasser ruhete, während er die Leitungsdrähte von einem empfindlichen elektromagnetischen Condensator so damit verband, dass der eine mit dem Stiel und der andere mit der das Wasser berührenden Fläche des Blatts in Verbindung war. Die Magnetnadel gab dann einen elektrischen Strom zu erkennen, in einer solchen Richtung, dass + E von dem Stiel zu dem Blatt ging. Er war stärker im Sonnenschein als im Dunkeln, dauerte aber auch bei Abwesenheit von allem Licht fort.

Absorption von Stickgas während der Vegetation.

Boussingault**) hat eine in vegetabilisch-physiologischer Hinsicht höchst wichtige Arbeit vorgenommen, um die Frage zu beantworten, ob während der Vegetation von den Pflanzen Stickstoff absorbirt werde? Die Versuche, welche bis

*) L. and E. Phil. Mag. XII. pag. 539.

**) Annal. de Ch. et de Phys. XLVI. pag. 1.

Digitized by Google

jetzt mit Pflanzen, die in einer Atmosphäre eingeschlossen waren, welche von Zeit zu Zeit untersucht werden konnte, angestellt worden sind, haben diese Frage mit Nein beantwortet. Es ist aus zuverlässigen Versuchen bekannt, dass Samen, die man z. B. in geglühetem Sand, Schwefelblumen und anderen Substanzen, die ihnen keine Nahrung gewähren, keimen und wachsen liess, und dabei mit reinem destillirten Wasser begoss, Pflanzen hervorbringen, welche nach dem Trocknen bis zu 3 Mal mehr wiegen können, als der Same, wenn sie von Zeit zu Zeit abgeschnitten und getrocknet werden. Sich selbst überlassen um auszuwachsen, blühen sie, die Fructification beginnt, aber dann verwelken sie, weil Stoff für die Bildung von Eiweiss und Pflanzenleim mangelt, der aus Dammerde hätte hergenommen werden müssen. Da das Eiweiss und der Pflanzenleim ungefähr 15 Procent Stickstoff enthalten, so will es darnach scheinen, als könnten die Pflanzen aus der Luft und dem Wasser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff entnehmen und kämen so lange fort als sie nicht etwas mehr nöthig haben, dass sie aber keinen Stickstoff aus der Luft aufnehmen können, um damit Eiweiss und Pflanzenleim zu bilden. Auch findet der Ackerbauer, dass, je mehr seine Erde mit thierischen, und folglich stickstoffhaltigen Abfällen versehen ist, seine Erndte um so reicher wird, und um so gewichtiger das Getreide, welches davon erhalten wird. Hierbei entsteht jedoch eine Frage, welche mit diesem Umstande im nahen Zusammenhang steht. Wenn Pflanzen keinen Stickstoff aus der Atmosphäre sich assimiliren können, und, wie wir mit noch grö-

Digitized by Google

sserer Sicherheit zu wissen glauben, auch die Thiere nicht, so sollten organische stickstoffhaltige Materien entweder eine constante unveränderliche Quantität ausmachen, oder in beständigen Abnehmen sich befinden. Von dem ersten wissen wir, dass es nicht der Fall ist, da jede Ammoniakentwickelung bei der Fäulniss von Thier- und Pflanzenstoffen eine Verminderung in der constanten Quantität ist, und die Erfahrung beim Ackerbau zeigt, dass der betriebsame Ackermann ohne fremde Beihülfe den Ertrag des Landes und die Menge des Rindviehs, welches in seinem Bezirke ernährt wird, allmälig vervielfachen kann. Die Erfahrung im Grossen sagt uns also, dass der Stickstoff der Atmosphäre zum Behuf des Pflanzen- und Thierlebens in Betracht gezogen werden müsse. Aber wie dieses zugeht muss noch ausgemittelt werden. Boussingaults Versuche sind ein versprechender Anfang zu dieser Erforschung.

Er hat vergleichende Versuche angestellt mit Klee und mit Weitzen; die Versuche wurden so bewerkstelligt, dass die Samen, von bestimmten Gewicht und bekanntem Stickstoffgehalt, in reinen Quarzsand gesäet, und mit reinem Wasser begossen wurden. Die Versuche wurden in mehrere Partien getheilt, so dass die Samen nach erfolgtem Keimen, und die Pflanzen nach 1, 2 und 3 Monaten ihres Wachsens untersucht wurden. Sie wurden dann mit den Wurzelfasern gesammelt, und ganz getrocknet, gewogen, analysirt und ihr Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, nach den gewöhnlichen genauen Verfahrungsregeln, wodurch es sich ergab, wie viel von jedem dieser Bestandtheile in der aus-

Digitized by Google

gewachsenen Pflanze mehr als in dem Samen enthalten ist.

Das allgemeine Resultat zur Beantwortung der Frage war, dass die Kleepflanze während des Wachsens immer reicher an Stickstoff wurde, und nach 3 monatlichem Wachsen 26½ Procent Stickstoff mehr enthielt als ursprünglich der Same, während dagegen der Weitzen, ohne während der ganzen Dauer des Wachsens etwas von dem Stickstoff verloren zu haben, dieselbe Menge davon enthielt, als ursprünglich das Weitzenkorn.

Die einzelnen Resultate von der Untersuchung des Klees enthält folgende Tabelle:

Digitized by Google

	Gewicht des Samens oder der Pflanze.	Unterschied im Gewicht von dem Obigen.	Kohlenstoff-Gehalt.	Unterschied im Kohlenstoff-Gehalt.	Wasserstoff-Gehalt.	Unterschied im Wasserstoff-Gehalt.	Sauerstoff-Gehalt.	Unterschied im Sauerstoff-Gehalt.	Stickstoff-Gehalt.	Unterschied im Stickstoff-Gehalt.
Der Same	1,000	—	0,508	—	0,060	—	0,360	—	0,072	—
Gekeimter Same der ersten Periode . . .	0,932	—0,068	0,480	—0,028	0,059	—0,001	0,319	—0,041	0,074	+0,002
Gekeimter Same der zweiten Periode . .	0,833	—0,099	0,394	—0,086	0,050	—0,009	0,317	—0,002	0,072	—0,002
Pflanzen von 1 Monat	1,649	+0,816	0,834	+0,440	0,095	+0,045	0,641	+0,342	0,079	+0,007
Pflanzen von 3 Monaten	2,589	+0,940	1,813	+0,479	0,171	+0,076	1,007	+0,366	0,098	+0,019
Total - Unterschiede .		+1,589	—	+1,305	—	+0,111	—	+0,947	—	+0,026

Die Versuche weisen also aus, dass es Pflanzen giebt, die Stickstoff aus der Luft aufnehmen und sich assimiliren, aber nicht mit derselben Sicherheit, dass es Pflanzen giebt, die dieses nicht thun; denn wenn anders der Versuch mit dem Weitzen keine Absorption von Stickstoff unter den ungünstigen Umständen, unter welchen er wuchs, ergiebt, so wäre es doch denkbar, dass er es unter vortheilhafteren Umständen ergeben könnte. Legen wir das Resultat der Versuche mit Klee zu der Erfahrung beim Ackerbau in Betreff des Gründüngens mit Luzern und Wicken, so lässt es sich vermuthen, dass die Diadelphisten im Allgemeinen dieses Vermögen besitzen, und dass das Gründüngen mit diesen seinen Grund vorzüglich in dem Stickstoff aus der Luft hat, welchen sie zu Eiweiss und Pflanzenleim verarbeitet haben, die nun der Erde wieder gegeben werden. Es bleibt nun übrig zu untersuchen, welche natürlichen Pflanzenfamilien dieses Vermögen besitzen, welche nicht, und welche nur in geringem Grade.

Bei einem späteren Versuch, von dem nur ein Auszug bekannt geworden ist*) hat Boussingault gezeigt, dass Erbsen in geglühetem Quarzsand, begossen mit destillirtem Wasser, wachsen und reife Früchte hervorbringen, wobei die Pflanze im Ganzen ihren Stickstoffgehalt verdoppelt; aber die neuen Erbsen enthielten nur 3,6 Procent Stickstoff, während sie, in gewöhnlicher Ackererde gesäet und gewachsen, 4,3 Proc. enthalten.

In Ackererde gesäeter, davon in geglühten

*) Comptes rendus, 1838, 2de Sem. pag. 889.

Digitized by Google

Sand verpflanzter und mit destillirtem Wasser begossener Klee wuchs vortrefflich, vermehrte seinen Stickstoffgehalt von 3,3 auf 5,6 Procent, aber die Wurzeln hatten nach der Umpflanzung nicht im Mindesten zugenommen.

Hafer, aus Ackererde ausgezogen und mit den Wurzeln, nachdem diese abgewaschen worden waren, in destillirtes Wasser gestellt, gab auch reife Samen, aber das ganze Gewächs mit Samen und Allem enthielt dann nur 5,3 Procent Stickstoff, während es bei der Herausnahme aus dem Acker 5,9 Procent enthielt.

Hier hat sich also, gleichwie bei dem Weitzen, ergeben, dass den Gramineen das Vermögen mangelt Stickstoff aus der Luft sich zu assimiliren.

Stickstoffgehalt im Viehfutter, Princip zur Vergleichung seines relativ ernährenden Vermögens.

Eine andere, nicht weniger wichtige Arbeit von Boussingault*) steht in direktem Zusammenhange mit seinen bereits in den Jahresberichten 1838 S. 272, und 1839 S. 327, angeführten Versuchen den Stickstoffgehalt in solchen Pflanzenstoffen zu bestimmen, die Menschen und Thieren zur Nahrung dienen, und dadurch ein bestimmtes Princip zur Vergleichung ihrer verschiedenen ernährenden Kraft aufzufinden. Er hat sie nun für Viehfutter ausgeführt und hat gezeigt, wie sehr wohl das berechnete Resultat mit den Angaben der besten Agronomen über den ungleichen relativen Werth der Futterart als Nahrungsstoff für das Vieh übereinstimmt. Diese Frage ist für den Landmann von unberechenbarem Werth, und kann durch Boussingault's Versuche in dieser Beziehung als gelöst angesehen werden. Aber da

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 408.

in wissenschaftlicher Hinsicht nur die Ansicht interessirt und die Einzelheiten der Agronomie angehören, so weise ich in Rücksicht dieser auf seine Arbeit hin, welche alle Aufmerksamkeit verdient.

Analyse organischer Körper. Geschmolzenes Chlorcalcium.

Über die Genauigkeit der Analyse organischer Körper durch Verbrennung haben verschiedene Verhandlungen stattgefunden. Was zuvörderst die von Kraus S. 234 gemachte Bemerkung betrifft, dass Chlorcalcium beim Schmelzen basisch wird und dann neben Wasser auch Kohlensäuregas einsaugen kann, so sind von Erdmann*) und Hess**) Versuche angestellt worden, welche zeigen, dass, ungeachtet der alkalischen Reaction des geschmolzenen Chlorcalciums, davon kein Kohlensäuregas eingesogen wird, weder trocken, noch im Maximum der Feuchtigkeit.

Ich will in Betreff des Chlorcalciums anführen, dass ich beim Schmelzen dieses Salzes stets die Vorsicht angewandt habe, dass ich, wenn die concentrirte Lösung in einer Platinschale so erhitzt worden war, dass sie sich am Ende in eine aufgeblähete, trockne Masse verwandelt hatte, die dann zum Schmelzen schnell in einen Platintiegel gebracht wurde, in den Platintiegel vorher ein Wenig höchst concentrirter Salzsäure gegossen habe, deren Dämpfe dann bei dem Weggehen verhindern, dass sich das Calcium auf Kosten des Wassers beim anfangenden Schmelzen oxydirt. Denn offenbar ist diese Erscheinung von derselben Art, wie die Zersetzung des wasserhaltigen Chlor-

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 424.

**) Das. XIII. p. 406.

Digitized by Google

magnesiums bei einer noch niedrigeren Temperatur, und vielleicht kann dies noch leichter durch Einmischung von ein wenig pulverisirten Salmiaks, kurz vor dem Einlegen der trocknen Masse zum Schmelzen, vermieden werden. Ich habe mit Salzsäure immer eine vollkommen klare, geschmolzene Masse erhalten, die auf dem Boden nichts abgesetzt hatte.

Vergleichung des Gebrauchs von einem Kork mit dem Gebrauch eines ausgezogenen Verbrennungsrohrs und Verbindung mit Kautchuk.

Im vorigen Jahresb. S. 256 führte ich einige Bemerkungen gegen den Gebrauch von Körken zur Verbindung des Verbrennungsrohrs mit dem Chlorcalciumrohr an. Dieser Gegenstand ist von Hess*) und Marchand**) ausführlicher abgehandelt worden. Beide haben gefunden, dass der Kork einen kleinen Fehler veranlassen kann, der jedoch in vielen Fällen übersehen werden kann. Marchand hat mit einem Kork und mit einem ausgezogenem Rohr und Cautchukverbindung vergleichende Analysen gemacht, und dabei gezeigt, dass das letztere ein genaueres Resultat giebt als das erstere, wiewohl dies bei gehöriger Vorsicht genau genug wird, um in den meisten Fällen zur Berechnung eines genauen Resultats anwendbar zu werden. Die Bequemlichkeit der Anwendung von Körken für die, welche nicht gelernt haben, Glas vor der Glasbläserlampe zu behandeln, ist so gross, dass Erdmann***) einen Ausweg aufzufinden gesucht hat, der ihre Anwendung sicher macht. Dieser besteht darin, dass man den in das Verbrennungsrohr einzubringenden Theil des Korks

*) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 406.

**) Das. XIII. pag. 510.

***) Das. XIII. pag. 513.

mit Bleifolie (dünn ausgewalztem Blei) überzieht. Man schneidet eine runde Sheibe davon, die ein wenig grösser ist, als die Endfläche des Korks, und presst den Kork erst in das Rohr mit dieser Scheibe, welche sich dabei rund um die Peripherie des Korks biegt, und dann fest sitzt. Dann nimmt man eine konische Stahlspitze und macht damit ein Loch in die Bleischeibe im Centro des Lochs von dem Kork, welches vorher in diesen gemacht worden sein muss; man vergrössert das Loch vorsichtig, so dass man von der Bleischeibe eine in das Loch des Korks gehende Kante bekommt, die allmälig an die innere Seite des Lochs festgedrückt wird. Wenn dann der Kork gebraucht und eingedrückt wird, so dass ein Stück der unbedeckten Aussenseite des Korks vollkommen schliesst, und das Chlorcalciumrohr so eingeschoben wird, dass dessen Öffnung in dem Loch der Bleischeibe vorragt, so kommt der Kork an keiner Stelle mit dem wasserhaltigen Gas, was weggeführt werden soll, in Berührung.

Beobachtungen bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts.

Ich habe im Jahresb. 1838 S. 226 Mulder's Bemerkung über Liebig's Methode, den Stickstoffgehalt bei einer organischen Analyse zu bestimmen, angeführt, welche darin besteht, dass man das aufgesammelte Stickgas in fortdauernder ununterbrochener Gemeinschaft mit dem Gas in dem Rohr sein lässt, und dass man das Gas, nach dem Erkalten des Rohrs bis auf die Temperatur der umgebenden Luft, misst. Liebig hat dabei gefunden, dass man ungefähr 1 Procent Stickgas zu wenig bekommt, und Mulder gab an, dass dies davon herrühre, dass das bei diesen Analysen in dem Verbrennungsrohr nothwendige metallische Kupfer

Digitized by Google

im Anfange des Versuchs den Sauerstoff der darin eingeschlossenen Luft absorbire, was also immer ein Deficit in dem Gasvolumen veranlassen musste, und welchen Übelstand er durch Füllung des Verbrennungsrohrs mit Stickgas vor dem Anfange der Operation vermieden hat. Erdmann*) und Marchand haben dieses Verhältniss einer neuen Untersuchung unterworfen, und Mulder's Angabe bestätigt. Dagegen fanden sie, dass Dumas's Methode zur Bestimmung des Stickgasgehalts, nach welcher das Verbrennungsrohr beim Beginn der Operation mit Kohlensäuregas gefüllt wird, ein sicheres Resultat liefert. Sie haben eine Zeichnung einer von ihnen angewandten Veränderung an dem Apparate geliefert. Wie ich in meinem Lehrbuche vorgeschlagen habe, für diejenigen, welche keine Luftpumpe besitzen, die Luft aus dem Verbrennungsrohr mittelst eines Stromes von Kohlensäuregas vor Anfang der Operation auszutreiben, ging so langsam, dass auch nach 8 Stunden das Kohlensäuregas noch Luft mitführte.

Bei der Füllung des Verbrennungsrohrs mit einem andern Gas vor Anfang der Operation entsteht immer eine Unbequemlichkeit dadurch, dass die ganze Röhrenleitung, Chlorcalcium und Kali enthaltend, gleichzeitig auch mit diesem Gas gefüllt werden, wodurch die Anwendung von Kohlensäuregas ausgeschlossen wird, welches doch das sicherste Gas ist, weil man so leicht prüfen kann, ob es rein ist. Man kann die Operation sehr vereinfachen, wenn so wohl das Stickgas als auch das Kohlensäuregas über Quecksilber aufge-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 206.

Digitized by Google

fangen werden. Zu diesem Zweck richtet man den Apparat so vor, wie ich in meinem Lehrbuche angegeben habe, das Verbrennungsrohr mit ausgezogener Ableitung wird nach vollbrachter Austrocknung luftdicht in einen mit Chlorcalcium gefüllten Wasserbehälter eingepasst, und dieser an ein Ableitungsrohr, dessen Ende in eine feine Spitze ausgezogen worden ist. Die Verbindungen werden mit Kautchukröhren gemacht. Wenn alles dieses fertig ist, wird die ausgezogene Spitze des Ableitungsrohrs mittelst Kautchuk mit einem kleinen Apparat verbunden, den sich Jeder leicht ausdenken, und den man auspumpen und wieder mit Kohlensäuregas füllen kann. Nach dem ersten Auspumpen lässt man den Apparat 1 Stunde lang stehen, um zu sehen, ob die Verbindungen dicht schliessen. Nachdem der Apparat 10 bis 15 Mal luftleer gemacht und wieder mit Kohlensäuregas gefüllt worden ist, wird die Spitze zugeschmolzen und abgezogen, worauf alles zum Gebrauch vorbereitet ist. Nachdem die Spitze des Ableitungsrohrs in die Quecksilberwanne eingeführt worden ist, wird sie unter dem Quecksilber abgebrochen, was man sich durch einen vorher gemachten Feilstrich erleichtert. Mit kohlensaurem Bleioxyd im Ende des Verbrennungsrohrs wird zuletzt das stickstoffhaltige Gasgemisch aus dem Verbrennungsrohr und Gasleitungsrohr ausgetrieben, und dann ist noch übrig, das Kohlensäuregas in der Glocke absorbiren zu lassen. Dies geschieht ganz einfach auf die Weise, dass man eine kleine ovale Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel hat, in deren Boden man einige Löcher mit einem Diamant oder mit einem in Terpenthinöl getauchten Grabstichel hat

Digitized by Google

bohren lassen. In der Mitte der Flasche hat man einen Kreis von einigen anderen Löchern machen lassen, und in die Nähe des Stöpsels 3 bis 4 ähnliche Löcher. In diese Flasche bringt man so grosse Stücke von wasserhaltigem Kalihydrat, als die Öffnung der Flasche durchlassen kann, worauf man sie mit dem Stöpsel verschliesst, und den Hals an einem geglüheten und weichen Stahldraht befestigt. Wird diese Flasche langsam in die Quecksilberwanne eingesenkt, so füllt sie sich mit Quecksilber, und die Luft wird daraus ausgetrieben. Ist dieses geschehen, so lässt man sie langsam unter der Glocke in dem Gasgemisch aufsteigen, worin das Quecksilber allmälig durch dieses ersetzt wird. Wenn die Absorption des Kohlensäuregases beendet ist, und das Gas nach 24 Stunden bei gleicher Temperatur sein Volum behalten hat, wird die Flasche langsam wieder herausgezogen, so dass das Gas daraus durch Quecksilber wieder ausgetrieben wird, worauf man das Volum des übrig gebliebenen Stickgases bestimmt. In Ermangelung einer Flasche können Stücke von Kali in ein Netz von Stahldraht gelegt, auf gleiche Weise in das Gasgemisch geführt und nach beendigter Absorption wieder herausgezogen werden. Es ist klar, dass, wenn man den Versuch nach Liebig's Methode für die Absorption des Kohlensäuregases im Kalirohr macht, der Apparat nach demselben Princip mit Stickgas gefüllt werden kann, aber dann muss die letzte Füllung mit Stickgas mit einer kleinen Pression geschehen, von z. B. $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll Quecksilberhöhe, so dass, wenn die Spitze abgebrochen wird, welches dann nicht in Quecksilber geschieht, ein wenig Stickgas her-

Digitized by Google

ausdringt und dadurch den Luftwechsel während der Zeit, die zur Füllung der Glocke mit Quecksilber nöthig ist, verhindert.

Neue Verbrennungs-Methoden.

Hess*) hat eine neue Verbrennungs-Methode beschrieben. Sie besteht darin, dass man Kupferoxyd und Sauerstoffgas gleichzeitig anwendet. In das Verbrennungsrohr, welches an beiden Enden offen ist, wird ungefähr in der Mitte ein aus äusserst feinem Kupferdraht oder Kupferdrehspänen zusammengerollter Pfropf, der vorher eine Weile geglüht worden ist, eingebracht, darauf kommt eine Schicht von frisch geglühetem und noch nicht völlig wieder erkaltetem Kupferoxyd, und am Ende ein ähnlicher durch Glühen oxydirter Pfropf wie der erste, welcher aber dem Oxyd nicht so nahe eingeschoben wird, dass dieses, wenn das Rohr horizontal gelegt und gerüttelt wird, keinen Kanal obenauf bilden könnte. Dies wird nun das vordere Ende des Verbrennungsrohrs, welches nach Liebigs Methode mit Kork mit dem Ableitungs-Apparate verbunden wird. In die hintere leere Hälfte des Rohrs wird eine kleine, passende, längliche Kapsel von Glas, Porcellan, oder Platinblech eingeschoben, auf welcher die zu verbrennende Substanz in wasserfreiem Zustande abgewogen ist. Das offene Ende wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Glasrohr geht, verbunden mit einer passenden Vorrichtung, um während des Versuchs Sauerstoffgas durch den Apparat leiten zu können. Zuerst wird das Kupferoxyd bis zum Glühen erhitzt und darauf die

*) Bull. Scient. de l'Acad. Imp. de St. Petersbourg. T. IV. № 24.

Stelle, wo die Kapsel mit der zu verbrennenden Substanz liegt, und gleichzeitig darauf ein langsamer Strom von Sauerstoff hinzu gelassen. Die Kohlensäure, welche sich während des Versuchs bildet, wird in dem Liebig'schen Kali-Apparat aufgefangen.

Die gewöhnliche Art, stickstofffreie Körper zu verbrennen, und für andere passt die hier beschriebene Methode nicht, ist so einfach, dass die eben angeführte Methode eigentlich nur als eine weniger einfache Abänderung davon zu betrachten ist. Inzwischen kann es Fälle geben, wo der Rückstand nach der Verbrennung untersucht werden muss, z. B. der von schwefelhaltigen Körpern, die, zur Zurückhaltung des Schwefels, mit Bleioxyd vermischt auf der Kapsel hineingelegt werden, worauf dann also die Quantität des Schwefels in dem Verbrannten durch Analyse des Rückstandes direct bestimmt werden kann. Diese Methode verdient also Aufmerksamkeit in allen den Fällen, wo ein Rückstand von dem Verbrannten zu untersuchen ist. Auf jeden Fall muss daran erinnert werden, dass das Gas über Quecksilber aufgesammelt werden muss, weil aus einem Gemisch von Kohlensäuregas und Sauerstoffgas nicht die letzten Spuren von Kohlensäure in dem Liebig'schen Apparate aufgesogen werden, wie ich bei mehreren Versuchen gefunden habe, wo die Verbrennung auf Kosten des chlorsauren Kalis geschah. Hess schreibt zwar vor, dass man nur so viel Sauerstoffgas zuleiten solle, dass während der Verbrennung kein Überschuss hinzukomme, aber dies ist nicht leicht mit Sicherheit zu reguliren.

Digitized by Google

Brunner*) hat einen Apparat zu einer ähnlichen Verbrennungsweise beschrieben, wobei er aber atmosphärische Luft statt Sauerstoffgas anwendet. Die Luft wird mittelst seines, im Jahresb. 1838 S. 195 beschriebenen Saugapparats durch den Apparat getrieben. Sie wird vorher von Kohlensäuregas und Feuchtigkeit befreit, dadurch, dass sie durch Kalkhydrat in ein Rohr geleitet wird, welches mit einer Lösung von Kalihydrat befeuchtet und mit Moos, wozu er vorzugsweise das elastische *Hypnum triquetrum* anwendet, aufgelockert ist; darauf geht sie durch ein mit kleinen Stückchen von Chlorcalcium gefülltes Rohr. Aus diesem geht sie dann in das Verbrennungsrohr, welches ein gerades, nahe an dem Ende zu einer Kugel ausgeblasenes Glasrohr ist, dessen Kugel Kupferoxyd enthält, und in dessen geradem Theil die Substanz, welche verbrannt werden soll, der Länge des Rohrs nach ausgebreitet ist. Wenn das Kupferoxyd in der Kugel über der Flamme einer Spirituslampe glüht, wird der Theil der Substanz, welcher dem Oxyd zunächst liegt, erhitzt, bis er verbrannt ist, und dann wird die Lampe allmälig weiter gerückt, bis überhaupt alles verbrannt ist. Die Producte der trocknen Destillation, welche sich in dem oberen Theil des Rohrs abgesetzt haben, werden nachher durch Verrücken der Lampe von einer Stelle zur anderen verbrannt. Das Kupferoxyd in der Kugel, durch welches die Verbrennungsproducte ihren Weg genommen haben, lässt viel Kohlenoxydgas übrig, dessen Verbrennung auf die Weise geschieht, dass

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 134.

das Ausgangsende von der Kugel mit einem eingeschliffenen Bleistöpsel luftdicht mit einem 25 Zoll langen Stück von einem Flintenlaufe verbunden ist, in dessen Mitte ein 4 Zoll langes Stück mit Kupferoxyd gefüllt ist und zwischen Kohlen rothglühend gehalten wird. Aus dem anderen Ende des Flintenlaufs wird das Gas auf gleiche Weise mittelst eines Bleipfropfs in ein Chlorcalciumrohr geleitet, um darin das Wasser aufzufangen, und aus diesem in ein mit Kalihydrat gefülltes Rohr, welches ersteres mit einer Lösung von Kalihydrat befeuchtet und mit Hypnum aufgelockert ist. Von diesem geht der übrigbleibende Theil der Luft durch ein niedergebogenes Rohr in eine mit Kalkwasser gefüllte Flasche, aus der sie dann durch den Saugapparat ausgezogen wird. Das Kalkwasser hat die doppelte Bestimmung, einerseits zu zeigen, ob Kohlensäuregas unabsorbirt durchgeht, und andererseits den Luftstrom zu reguliren, welcher so schnell gehen soll, dass 3 Luftblasen in 1 Sekunde durchgehen. Im Anfange des Versuchs zeigt sich gewöhnlich eine geringe Trübung in dem Kalkwasser, die von der in der Flasche eingeschlossenen Luft herrührt; sie ist unbedeutend und vermehrt sich nicht. Das Kalkwasser ist verdünnt, um nicht durch Verdunstung in dem wasserfreien Gas concentrirt zu werden, so dass es Kalkhydrat fallen lässt. Nach beendigter Verbrennung wird Luft eine Weile durch den Apparat geleitet, so dass er von zurückgebliebenem Wassergas und Kohlensäuregas befreit wird, wobei das Kupferoxyd gleichzeitig wieder so oxydirt wird, dass es unverändert zu einer nächsten Operation gebraucht werden kann. In Betreff der genaueren

Digitized by Google

Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung und Zeichnungen der Theile des Apparats verweisen. Brunner versichert, dass er völlig richtige Resultate liefere.

Radicale organischer Oxyde.

Ich führte im letzten Jahresberichte S. 241 die Verhandlungen an, durch welche die Ansicht, dass organische, sauerstoffhaltige Körper Oxyde von zusammengesetzten Radicalen seien, in Erwägung gezogen ist. Diese Frage verdient ernsthafter untersucht zu werden, als es bis jetzt geschehen ist. Auf die von Liebig und Dumas abgegebene Erklärung ist jedoch nichts nachgefolgt. Ich habe im letzten Jahresberichte angeführt, dass sie unmittelbar darauf Zusammensetzungs-Ansichten aufgestellt haben, die meiner Meinung nach damit nicht in Einklang gebracht werden können. Dieser Umstand hat mich veranlasst, meine Ansichten über diesen Gegenstand darzulegen, um die Aufmerksamkeit, welche sie verdienen können, zu erregen, zumal es mir schon seit längerer Zeit geschienen hat, dass diese Ansicht den verschiedenen und zu einem Ganzen unvereinbaren Zusammensetzungs-Ansichten, die von mehreren Chemikern von Zeit zu Zeit aufgestellt worden sind, vorgezogen zu werden verdiene. In einer der Königlichen Academie eingereichten und in ihren Verhandlungen für das Jahr 1838 S. 77 aufgenommenen Abhandlung habe ich auf die Identität der Gesetze aufmerksam zu machen gesucht, nach welchen die unorganischen und organischen Zusammensetzungen gebildet werden, die sich am leichtesten in den Producten der Metamorphosen organischer Körper zu erkennen geben, wenn diese ungleich hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wobei

23 *

Digitized by Google

sich ohne allen Einfluss von dem, was wir Lebenskraft nennen, lauter neue Verbindungen bilden, die nach Art der organischen Natur zusammengesetzt sind, und von denen viele ebenfalls durch Lebensprocesse hervorgebracht werden, wie z. B. Fumarsäure, Equisetsäure, Aconitsäure u. s. w.

Bei Betrachtung des Umstandes, dass in der unorganischen Natur die Oxyde aus einem einfachen brennbaren Körper, verbunden oft in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff bestehen, wird es sich dann sogleich zeigen, dass ein ähnliches Verhältniss auch in der organischen Natur stattfinden müsse, dass aber hier diese mit Sauerstoff verbundenen brennbaren Körper zusammengesetzte sind. Schon in diesem Fall giebt uns die unorganische Natur klare Anleitungen. Bekanntlich besitzt das aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzte Cyan alle Eigenschaften eines einfachen Körpers, der in die Klasse der Salzbilder gehört, und sich wie diese verbindet mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, mit anderen Salzbildern und mit Metallen, in gleichen Verhältnissen, wie die einfachen Salzbilder.

Das Ammoniak giebt ein anderes Beispiel ab von einem organischen zusammengesetzten Radical, verbindbar mit Quecksilber, Schwefel, Sauerstoff und Salzbildern, und als Oxyd oder als Sulfuret mit den elektronegativen Oxyden und Sulfureten Salze bildend.

Die Idee von zusammengesetzten Radicalen und Oxyden derselben wird also nicht blos durch die Übereinstimmung mit den unorganischen Zusammensetzungen unterstützt, sondern auch durch die Existenz zusammengesetzter unorganischer Radi-

cale, von denen noch andere, als die eben angeführten Beispiele aufgezählt werden könnten, z. B. Melon und Melam. Dagegen bietet die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoff mit Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure u. s. w. keine Analogie dar mit Zusammensetzungen aus der unorganischen Natur. Wenn z. B. die wasserhaltige Benzoësäure, wie einer der vorzüglichsten Chemiker unserer Zeit behauptet, zusammengesetzt wäre aus Benzin und Kohlensäure $= C^{12}H^{12} + 2\ddot{C}$, so könnte die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls von Liebig und Wöhler mit unorganischen Verbindungen nicht in Einklang gebracht werden. Wenn dagegen die wasserfreie Benzoësäure, wie ich im vorigen Jahresberichte S. 358 gezeigt habe, als aus einem aus $C^{14}H^{10}$ bestehenden Radical, verbunden mit 3 Atomen Sauerstoff, zusammengesetzt betrachtet wird, so ist die Zusammensetzung des sogenannten Chlorbenzoyls vollkommen analog mit der Verbindung des Chromsuperchlorids mit Chromsäure.

Nachdem es sich also gezeigt hat, dass die Vorstellung von organischen zusammengesetzten Radicalen nicht allein wahrscheinlich ist, sondern auch die organische Chemie in Harmonie mit der unorganischen bringt, so wird es nöthig, diese Radicale mehr, als es bis jetzt geschehen ist, in Berechnung zu ziehen, und die Gegenstände der organischen Chemie mehr analog denen der unorganischen Chemie zu ordnen.

Die organischen Radicale bestehen aus zwei oder drei Bestandtheilen. Ob es Radicale giebt, die 4 Elemente enthalten, kann nicht bestimmt

Digitized by Google

verneint werden, aber bis jetzt haben wir keine Beweise, dass sie existiren. Denn die Verbindungen, in welche Schwefel eingeht, sind entweder Verbindungen von einem organischen Oxyd mit einer von den Säuren des Schwefels, oder von dem Oxyd eines organischen Radicals mit dessen Sulfuret.

Die Bestandtheile von binären, d. h. aus 2 Elementen zusammengesetzten Radicalen sind in den meisten Fällen Kohlenstoff und Wasserstoff, in einigen wenigen Fällen Kohlenstoff und Stickstoff. Die Bestandtheile von ternären Radicalen sind Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, und zufolge dessen, was ich im letzten Jahresberichte S. 496 anführte, mit einiger Wahrscheinlichkeit auch Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsenik.

Die ternären Radicale müssen zusammengesetzt sein aus einem elektropositiveren und einem elektronegativeren Bestandtheil, zwischen denen die Verbindung stattgefunden hat. Ob dies ist aus einem binären Körper mit einem einfachen, z. B. aus Kohlenstickstoff mit Wasserstoff, oder aus 2 binären Körpern, z. B. aus Kohlenstickstoff und Kohlenwasserstoff, kann gegenwärtig noch nicht entschieden werden.

Aber man antwortet mir, diese organischen Radicale können nicht reducirt, sie können nicht isolirt dargestellt werden. Dies ist wahr. Aber es würde eine Advokatur für die Ansicht sein, wenn man dies als einen Grund gegen sie anführen wollte. Wir haben noch niemals das Fluor ausser Verbindungszustand gesehen, und wir zweifeln dennoch nicht an seiner Existenz, denn wir führen es aus einer Verbin-

Digitized by Google

dung über in die andere. Dasselbe machen wir mit dem Äthyl, Methyl, Benzoyl, Acetyl, Formyl, welche bald mit Sauerstoff, bald mit Schwefel, bald mit Salzbildern verbunden erhalten werden, und welche sich unter angemessenen Umständen aus einer von diesen Verbindungen in die andere überführen lassen. Beweist dies nicht genug? Es sind erst einige wenige Jahre, seitdem wir diese Übertragungen kennen gelernt haben, suchen wir nur ein wenig mehr die Wege zu studiren, wie sie mit noch mehreren zu bewerkstelligen sind. Sicher wird es noch in einer unerwarteten Anzahl von Fällen glücken. Die Ursache, weshalb wir die Radicale organischer Oxyde nicht im isolirten Zustande darstellen können, liegt nicht darin, dass sie nicht existiren können, sondern darin, dass die Auswege, welche uns gegenwärtig zu Gebote stehen, das Verwandtschaftsspiel zwischen den Elementen dieser Radicale in Wirksamkeit setzen, das organische Oxyd wird dabei metamorphosirt, es werden andere Oxyde von zusammengesetzten und einfachen Radicalen hervorgebracht, die stärkere Verwandtschaften ausüben. Der Zufall wird uns schon einmal Auswege in die Hände führen, manche zusammengesetzte Radicale zu reduciren und zu isoliren.

Für diese Radicale bedürfen wir eine angemessene Nomenclatur. Die Radicale von Kohlenstoff und Wasserstoff hat man auf Liebig's Vorschlag mit der Endigung *yl* zu bezeichnen angefangen, z. B. Äthyl, Acetyl u. s. w. Die Radicale von Kohlenstoff und Stickstoff haben die Endigung *an* erhalten, z. B. Cyan, Paraban; Melon macht eine Ausnahme, es würde nichts verloren

Digitized by Google

sein, wenn seine Benennung in Mellan verändert würde. Für ternäre Radicale von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff schlage ich die Endigung *én* (ène) vor, z. B. Lithen, Lithensäure (Harnsäure), lithenige Säure (Xanthic oxide) u. s. w. Die Endigung des Namens bezeichnet dann die Art des Radicals.

Die Aufstellung der Producte der organischen Natur würde also in derselben Art zu machen sein, wie die der unorganischen Natur nach Radicalen, Oxyden, Sulfureten, Haloidverbindungen u. s. w., so wie nach den mannigfachen Verbindungsarten dieser unter sich und mit unorganischen Radicalen, Oxyden, Sulfureten, Haloidverbindungen u. s. w.

Gewiss kann man sagen, dass die Masse, welche in Ordnung zu bringen vor uns liegt, chaotisch ist; aber mit Fleiss im Forschen, Umsicht in den Versuchen das zu erklären, was nicht recht klar werden will, und mit beständiger Berücksichtigung des Einklangs mit der Zusammensetzung der unorganischen Natur, wird es nicht fehlen, in der Klarheit der Ansichten, und in der Übereinstimmung derselben unter sich, allmälig weit zu kommen.

Eine Frage, welche bis jetzt niemals untersucht worden ist, und die sich von selbst in Folge von diesen Ansichten herausstellt, ist: welches ist die grösste Anzahl von Sauerstoffatomen, die in ein Oxyd von einem zusammengesetzten Radical eingehen kann? Dass die Beantwortung dieser Frage einen unendlich grossen Einflus bei der Beurtheilung der Zusammensetzung von organischen Oxyden haben müsse, fällt sogleich in die Augen. Po-

Digitized by Google

sitiv kann sie noch nicht beantwortet werden; aber es kann mit Sicherheit gesagt werden, dass es ein Maximum geben müsse.

Untersuchen wir das Verhältniss in der besser gekannten unorganischen Zusammensetzung, so zeigt sich da folgende Oxydationsreihe: $2R + O$, $R + O$, $2R + 3O$, $R + 2O$, $2R + 5O$, $R + 3O$, $2R + 7O$, $R + 4O$. 7 ist da die grösste Anzahl von Sauerstoffatomen, welche in einem Oxyd eines einfachen Radicals angetroffen wird. Man kann fragen: wird nicht die Reihe in der organischen Natur fortgesetzt zu $2R + 9O$, $R + 5O$, $2R + 11O$, $R + 6O$, $2R + 13O$ u. s. w.? Diese Frage ist zu neu, als dass sie positiv bejahet oder positiv verneint werden könnte. Man kann sagen, dass die zusammengesetzten Radicale, welche aus vielen einfachen Atomen bestehen, gross werden und also die Verbindung mit einer grösseren Anzahl von Sauerstoffatomen gestatten können. Dies hat auf den ersten Blick einige Wahrscheinlichkeit für sich; ziehen wir aber das Verhalten der nach dieser Ansicht grössten von allen bis jetzt bekannt gewordenen Radicale, nämlich die der fetten Säuren, welche aus 35 Atomen Kohlenstoff und 60 bis 70 Atomen Wasserstoff bestehen, zu Rathe, so finden wir da die gewöhnlichen Zahlen $2R + 5O$ und $R + 3O$, und in der Formel $2R + 5O$ sind über 100 einfache brennbare Atome mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden. Es ist also Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass die Oxydationsreihe für die organischen Radicale nicht weiter geht, als für die unorganischen, und dass also 7 auch da die grösste Anzahl ist, von welcher Zahl wir unter den organischen Säuren mehrere

Beispiele haben, z. B. Schleimsäure, Zuckersäure und Oxalursäure.

Es ist wahr, dass die Zusammensetzung vieler organischen Körper mit einer grösseren Anzahl von Sauerstoffatomen angegeben worden ist. Dies beweist nichts mehr, als dass man eine solche grössere Anzahl mit dem Resultat der Analyse für besser übereinstimmend gehalten hat. Aber wo das Atomgewicht und die procentische Zusammensetzung mit aller Zuverlässigkeit bestimmt worden sind, steigt die Anzahl der Sauerstoffatome selten auf 7 *). Hiervon machen jedoch die Verbindun-

*) Hierbei muss jedoch erinnert werden, dass ich damit nicht habe sagen wollen, dass ich viele Analysen, die sowohl durch hinreichende Wiederholungen als auch durch die Controle der Sättigungscapacität bestätigt worden sind, und in welchen die Sauerstoffatome die Zahl 7 übersteigen, als unrichtig betrachte. Es giebt nämlich eine Verbindungsart, die wohl bekannt und constatirt, aber bis jetzt für die organischen Körper weniger allgemein in Erwägung gezogen worden ist, nämlich wenn ein Oxyd von einem organischen oder unorganischen Radical sich verbindet mit einem nicht oxydirten Körper, z. B. die Schwefelsäure mit Naphtalin, ferner mit einem Oxyd eines organischen Radicals, z. B. die Isäthionsäure, Indigschwefelsäure, mit einem Chlorid von einem organischen oder unorganischen Radical u. s. w., und dabei sein Vermögen, sich mit Basen ohne Abscheidung des damit verbundenen Körpers zu verbinden, beibehält. Liebig hat in dieser Beziehung ein merkwürdiges Beispiel in der Mandelsäure (Jahresbericht 1838 S. 254) dargestellt, welche deutlich aus 1 Atom Ameisensäure und 1 Atom Bittermandelöl besteht, ungeachtet die Anzahl von Sauerstoffatomen doch nicht grösser als 5 ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele von den bestimmt characterisirten Körpern, die wir aus Pflanzen- und Thier-Stoffen abscheiden, eine solche complicirtere Zusammen-

gen eine Ausnahme, welche beim Erhitzen gewisser Pflanzensäuren bis zu + 190° oder darüber erhalten werden, wobei sie Wasser verlieren, ohne sich im Übrigen zu verändern. Ich habe im letzten Jahresberichte S. 265 einige Beispiele davon angeführt, nämlich citronensaure Salze und weinsaures Kali-Antimonoxyd, so wie die Art, nach welcher Liebig die Zusammensetzung der ersteren erklärt, und Dumas die der Weinsäure. Ich habe ferner die Ansicht hinzugefügt, nach welcher ich glaube, dass das Phänomen erklärt werden müsse. Unsere Ansichten unterscheiden sich darin, dass Liebig und Dumas das bei einer höheren Temperatur abgeschiedene Wasser als vor-

---

setzung haben. Aber wenn durch die Verwandtschaft des einen Oxyds zu Basen oder Säuren, das andere Oxyd nicht abgeschieden werden kann, so wird es oft unmöglich, auf dem Erfahrungswege eine solche Zusammensetzungsart darzulegen. Wenn in diese Verbindungen das mit Säuren oder Basen verbindbare Oxyd zu 2,3, oder mehreren Atomen eingeht, ohne etwas von seiner Sättigungscapacität zu verlieren, so bekommt man einen Körper, welcher scheinbar die Idee bestätigt, dass 1 Atom von einer Säure nicht weniger als 2 oder 3 Atome Basis sättigen kann. Wir haben Verbindungen z. B. von 1 Atom eines organischen Oxyds verbunden mit 2 Atomen Schwefelsäure. Das zusammengesetzte Atom enthält also 2 Atome Schwefelsäure. Mehrere von diesen sättigen 2 Atome Basis, ohne dass das organische Oxyd abgeschieden wird. Aber diese Verbindungen bestehen dann aus 1 Atom des organischen Oxyds, verbunden mit 2 Atomen Sulfat von Wasser, Kali, Kalk u. s. w., wodurch die scheinbare Anomalie verschwindet. Wenn das saure Oxyd zu einem Atom eingeht, und das andere zu 2 oder mehreren, so findet der oben angeführte Fall von Säuren statt, welche scheinbar eine grössere Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten.

Digitized by Google

her chemisch gebundenes Wasser betrachten, was sich in der höheren Temperatur verflüchtigt. Meine Ansicht war, dass dieses Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff der Säure neugebildet werde, dass das Phänomen also eine Metamorphose der Säure sei, entstanden durch die Einwirkung der Temperatur. Nach Liebig's Ansicht würde die Citronensäure bestehen aus $C^{12} H^{10} O^{11}$, und die sonderbare Eigenschaft besitzen, nicht gesättigt werden zu können zu einem neutralen Salz von weniger als 3 Atomen Basis, und zu einem sauren Salz von weniger als $1\frac{1}{2}$ Atomen B., und, so viel wir wissen, keine Verbindung mit 1 Atom Basis einzugehen. Ein solches, mit den chemischen Verbindungs-Verhältnissen streitiges Verhalten zeigt schon, dass die Theorie hinkt, denn die chemische Proportionslehre ist die Grundlage, und jede theoretische Ansicht, welche damit nicht im Einklang steht, muss falsch sein. Ich dagegen betrachte das citronensaure Salz als in eine Verbindung von 2 Salzen verwandelt, nämlich das Natronsalz $= \dot{Na}\, \frac{4}{2} \ddot{R} + 2\dot{Na}\, \frac{4}{4} \ddddot{R}$, was das Zahlenresultat eben so gut, wie Liebig's Ansicht erklärt, und in dem Umstande eine Stütze findet, dass die Säure $\frac{4}{2} \ddot{R}$, die, wie wir nun wissen, mit der in der Natur hervorgebrachten Aconitsäure identisch ist, wirklich gebildet wird, wenn man wasserhaltige Citronensäure erhitzt.

Dumas hat die Veränderung der Weinsäure eben so erklärt, wie Liebig, durch Verlust von chemisch gebundenem Wasser, aber mit der Annahme, dass die Weinsäure keine Sauerstoffsäure sei, sondern eine Wasserstoffsäure von einem Salz-

Digitized by Google

bilder, welcher auf 8 Atome Kohlenstoff und 4 Atome Wasserstoff 10 Atome Sauerstoff enthält.

Solche Theorien, aufgestellt von den ausgezeichnetsten Männern in der organische Chemie, schienen mir für die Fortschritte der Wissenschaft gefährlich zu sein und zu einer Reihe von Verwirrungen zu führen. Auf diesen Grund beschloss ich, zum Vortrage in der Französischen Academie der Wissenschaften, an Pelouze einen Auszug aus meinem letzten Jahresberichte mitzutheilen, der sowohl diesen, als auch verschiedene andere Gegenstände betraf, in der Vermuthung, dass es für die Wissenschaft nützlich sein werde, wenn diese Gegenstände so zeitig wie möglich auch von anderen Seiten betrachtet würden. Die Academie der Wissensch. nahm meinen in derselben vorgelesenen Brief an Pelouze in ihren Comptes Rendus*) auf. Die von mir geäusserten Meinungen veranlassten verschiedene zum Theil mit meinen Ansichten sehr streitige Mittheilungen von Dumas und Liebig, über welche dieselben Comptes Rendus**) Rechenschaft gaben. Ich habe daraus nichts anzuführen, weil sie zur Geschichte der Streitigkeiten, aber nicht zu der der Fortschritte in der Wissenschaft gehören. Unter solchen Umständen schien es mir wichtiger, factische Beweise für das wirkliche Verhalten mit diesen Metamorphosen durch eine höhere Temperatur zu suchen. Meine ersten Versuche hatten die Ver-

*) 1838, 1er Semestre, p. 629. Daraus in Annal. de Ch. et de Phys. LXVII, 303.

**) Das. p. 640, 646, 669, 689, 670, 672, 747, 769, 823, 829.

Digitized by Google

änderung der citronensauren Salze bei $+ 190^{0}$ zum Gegenstand. Das citronensaure Natron, bis zu $+ 190^{0}$ erhitzt, verliert bekanntlich ausser dem Krystallwasser $\frac{1}{3}$ Atom Wasser, ohne gelb zu werden, und, wenn es in Wasser gelöst wird, so schiesst es bis auf den letzten Tropfen an, und wiegt dann wieder eben so viel, wie vor dem Erhitzen. Das erhitzte und darauf fein pulverisirte Salz giebt beim Behandeln mit kochendem wasserfreien Alkohol an diesen fast nichts ab. Wird es darauf in der Wärme mit Alkohol von 0,833 behandelt, so sieht man, dass das Pulver sich in krystallinische Flittern verwandelt, die citronensaures Natron sind. Die filtrirte und abdestillirte Lösung lässt einen geringen Rückstand zurück, welcher Spuren von einem körnigen Salz zeigt, der aber beim Eintrocknen gummiähnlich wird. Alkohol, in kleinen Mengen angewandt, zieht aus diesem Rückstand eine nicht krystallisirende, gelbe Substanz, wahrscheinlich ein Product einer zu weit vorgeschrittenen Metamorphose bei dem Erhitzen. Das zurückbleibende Salz hat alle Eigenschaften von aconitsaurem Natron. Es zeigt wenigstens, dass in dem metamorphosirten Salze aconitsaures Natron enthalten ist.

Liebig hat gefunden, dass citronensaures Silberoxyd ohne Beihülfe von äusserer Wärme metamorphosirt wird, oder richtiger, er giebt an, dass citronensaures Silberoxyd, nach der Formel $\dot{A}g^{3} + C^{12}H^{10}O^{11}$ zusammengesetzt, sogleich gebildet werde, und hat dies als einen entscheidenden Beweis für seine Theorie von der Zusammensetzung der Citronensäure angesehen. Ich habe gefunden, dass dieses Salz im ersten Augenblicke

gefällt wird als $\dot{A}g + C^4H^4O^4$, es ist dann voluminös, kann schnell gewaschen und getrocknet werden im Vacuo, ohne mehr als partiell metamorphosirt zu werden, wenn die Temperatur, wie bei meinem Versuch, nicht $+15^0$ übersteigt; aber dass es sowohl in der Flüssigkeit, woraus es gefällt ist, als auch in reinen Wasser sehr schnell metamorphosirt wird durch Erhitzung bis zu $+60^0$, wiewohl erst nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Sommertemperatur der Luft, wobei es zusammenfällt, schwer und körnig wird. Das getrocknete, noch nicht metamorphosirte Salz wird bei gelinder Erwärmung allmälig ohne Formveränderung metamorphosirt, und sogleich vollständig bei $+100^0$. Metamorphosirtes citronensaures Silber, übergossen mit wasserfreiem Alkohol, dem man weniger concentrirte Salzsäure zugesetzt hat, als zur Zersetzung des ganzen Silbersalzes hinreicht, giebt Chlorsilber, und der Alkohol löst eine Säure auf, die nach der Verdunstung des Alkohols in Gestalt eines nicht krystallisirenden Syrups zurückbleibt, welcher in Wasser so oft aufgelöst und abgedunstet werden kann, als man will, ohne dass er weder während des Verdunstens in der Wärme, noch bei einer freiwilligen Verdunstung krystallisirt, sondern stets eine klebrige, nicht flüssige, wasserklare Masse bildet, die Monate lang in der Luft verweilen kann. Ganz dieselbe Säure bekommt man, wenn wasserhaltige Citronensäure $= \dot{H} + C^4H^4O^4$ bei einer Temperatur geschmolzen wird, in welcher sie gerade anfängt gelb zu werden. Es ist die Säure der metamorphosirten citronensauren Salze. Wird diese Säure, auf die eine oder andere Weise er-

Digitized by Google

halten, in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gesättigt, so schiesst daraus erst citronensaures Natron an, und dann bildet sich eine Mutterlauge, die dick ist und schwierig zu einer körnigen Masse erstarrt. Alhohol von 0,833 specif. Gewicht, in hinreichender Menge angewandt, zieht das körnige Salz aus, ohne das Mindeste von dem citronensauren aufzulösen, und lässt es nach der Abdestillirung rein zurück. Es ist vollkommen identisch mit dem, welches von der Aconitsäure, die aus Citronensäure durch Schmelzen bereitet worden ist, erhalten wird, und kann in seinen Verhältnissen nicht von dem aus der natürlichen Aconitsäure bereiteten unterschieden werden. Die Quantität davon entspricht den Anforderungen der Theorie.

Die Frage ist nun factisch beantwortet. Die Citronensäure in Verbindung mit Wasser oder Basen wird durch Erhitzen metamorphosirt. Dabei entsteht eine Doppelsäure, bestehend aus 1 Atom Aconitsäure und 2 Atomen Citronensäure. Die Aconitsäure ist, wie schon aus Dahlström's Analyse bekannt geworden ist, zusammengesetzt aus $C^4H^2O^3$, oder sie ist Citronensäure, von der man 1 Atom Wasser abgezogen hat. Wenn die Citronensäure nur mit Wasser verbunden ist, oder wenn die Doppelsäure von der Base abgeschieden wird, ohne dabei Gelegenheit zu haben, mehr Wasser aufzunehmen, als zur Hervorbringung der wasserhaltigen Säure erfordert wird, so erhalten sie sich, und beide Säuren können darauf mit Basen gesättigt und geschieden werden, aber wenn die Citronensäure mit einer Basis verbunden war, so entsteht beim Zusatz von Wasser

nicht mehr Aconitsäure, weil sich die Bestandtheile von 1 Atom Wasser mit 1 Atom Aconitsäure vereinigen und damit Citronensäure bilden, und das veränderte $\frac{1}{3}$ von dem citronensauren Salz wieder herstellen. Die Wirkung des Alkohols von 0,833 auf das metamorphosirte citronensaure Natron besteht darin, dass der Alkohol einen kleinen Theil des aconitsauren Natrons auflöst, während ein anderer Theil auf Kosten des Wassers im Alkohol zu citronensaurem Natron metamorphosirt wird *).

Die Metamorphose des weinsauren Antimonoxyd-Kalis betreffend, so ist sie diesem Salz

---

*) Dumas (Comptes Rendus 1839 1er Sem. p. 528) hat zu zeigen gesucht, dass ich mich in meinem Urtheile geirrt habe, weil er das citronensaure Äthyloxyd auf folgende Weise zusammengesetzt fand:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	52,3	24	52,654
Wasserstoff . .	7,2	40	7,164
Sauerstoff . . .	41,5	14	40,182,

oder 1 Atom Citronensäure $= 12C + 10H + 11O$
3 Atome Äthyloxyd . $= 12C + 30H + O$

zusammen $= 24C + 40H + 12O$.

Wir haben jedoch bereits eine Analyse des citronensauren Äthyloxyds von Malaguti (Jahresb. 1838 S. 321), die mit $\frac{4}{10}\dot{\mathrm{A}}\mathrm{c} + \frac{4}{4}\ddot{\ddot{\mathrm{C}}}\mathrm{i}$ übereinstimmt. Ist diese Analyse unrichtig? oder die von Dumas? oder existirt mehr als ein citronensaures Äthyloxyd, wovon eins von ähnlicher Zusammensetzung, wie die metamorphosirten citronensauren Salze? Dumas scheint dabei vergessen zu haben, dass die Existenz der von ihm analysirten Verbindung, wenn sie sich bestätigt, in der Hauptfrage nicht mehr oder weniger beweist, als die Existenz von dem metamorphosirten Silbersalz, welches es gerade möglich gemacht hat, das Verhalten zu ermitteln.

Digitized by Google

eigenthümlich, sie findet weder beim weinsauren Kali, noch beim weinsauren Kali-Natron statt. Sie scheint also der doppelten katalytischen Einwirkung der Temperatur und des Antimonoxyds zu bedürfen. Wird das metamorphosirte Salz mit wasserfreiem Alkohol übergossen, und ein Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet, so wird das Salz davon langsam zersetzt, aber dies kann doch nicht vollständig geschehen. Der Alkohol löst eine Portion Schwefelantimon, er wird gelb und enthält dann auch Schwefeläthyl. Abfiltrirt und abdestillirt, bis nur noch ein geringer Theil übrig ist, setzt sich das Schwefelantimon grösstentheils ab, und das Schwefeläthyl geht mit dem Alkohol über. Der filtrirte Rückstand, in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, lässt eine gummiähnliche Masse zurück, die, aufs Neue in Wasser gelöst und vom Schwefelantimon abfiltrirt, nach dem Verdunsten in gelinder Wärme, eine durchsichtige, wasserklare Masse zurücklässt, welche sauer schmeckt, sich leicht in Wasser löst, ohne den Geruch von weinsauren Salzen verbrennt und kohlensaures Kali zurücklässt. Zuweilen enthält dieses Salz eine Spur von Antimon, welche aus seiner Lösung in Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, schiesst es allmälig in Krystallen an, die dem *Cremor tartari* gleichen, sich aber leicht in Wasser auflösen, beim Verbrennen nicht wie *Cremor tartari* riechen, und beim Sättigen mit kohlensaurem Natron ein Salz geben, welches nicht Seignettesalz ist.

Das metamorphosirte weinsaure Antimonoxyd-Kali enthält also eine andere Säure als Wein-

Digitized by Google

säure. Man bekommt nicht viel von diesem sauren Salz, weil bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff genau die Menge von Wasser gebildet wird, die zur Wiederbildung von *Cremor tartari* erforderlich ist. Man erhält also nicht mehr, als die geringe Portion, die das Streben des Alkohols nach Wasser vor der Umsetzung schützen kann.

Man bekommt diese Säure wasserhaltig, wenn das metamorphosirte weinsaure Antimonoxyd-Kali in einem trocknen Glaskolben tropfenweise mit höchst concentrirter Schwefelsäure, die weit weniger beträgt, als zur Zersetzung des Salzes nöthig ist, versetzt und lange damit gut durchgerührt wird, damit die Säure so viel als möglich vertheilt werde; darauf wird der Kolben verkorkt und einige Stunden sich überlassen. Das Gemisch kann in keinem offenen Mörser gemacht werden, weil es die Feuchtigkeit der Luft schnell absorbirt. Dann wird wasserfreier Alkohol aufgegossen und damit die Säure ausgezogen. Der abgegossene Alkohol wird mit ein wenig Wasser vermischt und in gelinder Wärme verdunstet; worauf der Rückstand, welcher immer auch freie Schwefelsäure enthält, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und abgedunstet wird. Man bekommt ein in Wasser leichtlösliches Barytsalz, welches zu einer farblosen, glasklaren Masse eintrocknet, woraus die Säure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Die erhaltene Säure ist syrupdick und kann im luftleeren Raum verweilen oder in die Wärme gestellt werden, so lange man will, ohne einzutrocknen oder Zeichen von Krystallisation zu zeigen. Auch mit wasserfreiem Alkohol und concentrirter Salzsäure kann diese Säure erhalten

Digitized by Google

werden, aber sie ist dann sehr schwierig rein darzustellen. Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze, so wie auch die gleich beschaffenen Eigenschaften der nach ungleichen Bereitungsmethoden erhaltenen Säure, zeigen, dass sie weder Weinschwefelsäure noch eine Verbindung von Weinsäure mit Äthyloxyd ist, welche letztere ich jedoch dann in Menge eingemischt bekam, wenn das metamorphosirte Salz durch Reiben mit Schwefelsäure in einem offenen Mörser zersetzt wurde.

Ich bin durch andere Arbeiten verhindert worden, die neue Säure zu analysiren und dadurch die Untersuchung zu vollenden. Es ist inzwischen sehr wahrscheinlich, dass die neue Säure $C^4H^2O^4$ ist, d. h. ein höherer Oxydationsgrad des Radicals der Aconitsäure, und dass sie sich zu der Weinsäure verhalte, wie die Aconitsäure zur Citronensäure. Der Versuch beweist inzwischen unbestreitbar, dass der Wasserverlust beim Erhitzen des Antimonsalzes auf einer Metamorphose beruht und nicht auf der Verflüchtigung von Hydratwasser, welcher Beweis der Zweck der Untersuchung war.

Das, was in Betreff der Salze dieser zwei Säuren gilt, gilt natürlicher Weise auch für alle die andern, mit welchen gleiche Phänomene stattfinden, dass sie nämlich neugebildete, anders zusammengesetzte Verbindungen enthalten, die nach ungleichen Umständen ein, zwei oder mehrere neugebildete organische Oxyde mit der Basis verbunden enthalten können, woraus folgt, dass man durch blosse Berechnung der relativen Quantität der Elemente in dem erhitzten Rückstande nicht zu einem richtigen Begriff von der Beschaffenheit

Digitized by Google

seiner Zusammensetzung gelangt, und dass für die Existenz von organischen Oxyden, welche mehr als 7 Atome Sauerstoff enthalten, *unmittelbar kein Beweis daraus abgeleitet werden kann.*

Unter dem Namen *Substitutionstheorie* stellte Dumas in seinem Traité de Chimie appliquée folgende Sätze auf: **Die Substitutionstheorie.**

1. 'Wird ein wasserstoffhaltiger Körper der Einwirkung eines Salzbilders (Chlor, Brom, Jod), oder des Sauerstoffs ausgesetzt, durch welche der Wasserstoff weggenommen wird, so geht für jedes weggenommene Atom Wasserstoff 1 Atom von dem Salzbilder oder $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff in die Verbindung ein.

2. Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modification.

3. Wenn der Körper ausserdem Wasser enthält, so wird dessen Wasserstoff ohne Ersetzung weggenommen, verliert der Körper aber darüber hinaus Wasserstoff, so wird dieser in der angeführten Art wieder ersetzt.

Dies ist von den meisten so verstanden worden, dass, wenn z. B. aus dem Oxyd $C^4H^{10}O$ vier Atome Wasserstoff weggenommen, und durch 4 Atome Chlor ersetzt werden, der Körper $C^4\begin{matrix}Cl^4\\H^6\end{matrix}O$ entstehe, worin die vier Wasserstoffatome durch 4 Atome Chlor substituirt worden seien. Ich führte dieses Beispiel im vorigen Jahresberichte bereits an, und habe ausserdem in diesem wie in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte eine Menge Beispiele von einer solchen Auslegung der Substitutionstheorie angeführt, wodurch die richtige

Digitized by Google

Zusammensetzungsweise, ungeachtet der Deutlichkeit, mit welcher sie sich in dem Resultat der Analyse ausdrückte, dem verborgen bleibt, welcher die Theorie so anwendet.

In dem vorhin angeführten Briefe an Pelouze zählte ich viele Beispiele von Verwirrungen auf, welche die Substitutionstheorie veranlasst hat, und suchte darauf aufmerksam zu machen, dass von so entschieden elektronegativen Körpern, wie Sauerstoff und Chlor, nicht anzunehmen sei, dass sie den Wasserstoff in den Radicalen organischer Oxyde substituiren können, ohne sie in neue umzuändern, die von Sauerstoff höher oxydirt, vom Chlor in Chloride verwandelt werden, und wenn Sauerstoff gegenwärtig ist, mit diesem getheilt werden.

Dumas*) hat sich darüber auf eine Weise erklärt, die ich für vollkommen befriedigend halte. "Wenn Jemand mich behaupten lässt", sagt er, "*dass Wasserstoff durch Chlor ersetzt werde, so dass das Chlor die Rolle des Wasserstoffs spielt*, so schreibt man mir eine Meinung zu, gegen welche ich sehr protestire, denn sie streitet wider alles, was ich in dieser Beziehung geschrieben habe." — "Die Substitutionstheorie drückt nur die einfache Relation aus zwischen dem Wasserstoff, welcher weggeht, und dem Chlor, welches an die Stelle kommt, was nach gleichen Volumen von beiden geschieht", und endlich: "Sie ist eine *empirische Regel*, auf die man Rücksicht nimmt, so lange sie Stand hält; wenn Jemand ihr eine

*) Comptes rendus, 1838, 1 Sem. pag. 699 und 702.

Digitized by Google

Ausdehnung gegeben hat, die nicht in meinem Gedanken lag, so ist das nicht mein Fehler."

Ich habe mit besonderem Vergnügen gesehen, dass Dumas auf diese Weise die Anwendung läugnet, welche seine Landsleute von seiner sogenannten Substitutionstheorie gemacht haben, wozu sie jedoch durch den unangemessenen Namen verleitet worden sind. Eine *empirische Regel* kann man nicht eine *Theorie* nennen, denn die Eigenschaft der ersteren schliesst die Eigenschaft der letzteren aus. Das Wort *Substitution* ist lange vor Dumas in der Wissenschaft angewandt worden, und bedeutet immer, dass ein Körper durch einen anderen, welcher dieselbe Rolle spielt, ersetzt worden ist; so z. B. wird die Kalkerde durch Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, u. s. w., der Sauerstoff durch Schwefel, u. s. w., substituirt. Nachher gebrauchte man dieses Wort in dem Sinne, dass es auch hier dieselbe Bedeutung haben sollte. Dumas hat es in einer ausgedehnteren Bedeutung gebraucht, und da er dieses nicht bemerkt hat, so liegt die Ursache des Irrthums in Betreff seiner Meinung in dem gewählten Namen Substitutionstheorie für einen Satz, der nicht eine Theorie ist, sondern nur eine empirische Regel, und die nicht auf das zielt, was man im Allgemeinen unter chemischen Substitutionen versteht. Unstreitig hat jeder Verfasser das Recht, seine Gedanken mit den Worten auszudrücken, die er selbst wählt, aber es muss immer für *seinen Fehler* gehalten werden, wenn er missverstanden wird, darum, weil er Worte in einer ungewöhnlichen Bedeutung gebraucht.

Die *Comptes rendus* der französischen Aca-

Digitized by Google

demie der Wissenschaften für die Versammlung am 22ten April 1839 enthalten einen Auszug aus einer von Dumas gelesenen Abhandlung, welche die Substitutionstheorie zum Gegenstand hat. Da sie an mich gelangte, als dieser Theil des Jahresberichtes noch nicht gedruckt war, so glaube ich, im Zusammenhang mit dem nun Angeführten, ihren Inhalt und die Betrachtungen darüber, welche sie bei mir hervorgerufen hat, mittheilen zu müssen. Dieser Auszug ist von dem Verfasser selbst gemacht, er kann als ein Ausdruck seiner definitiven Ansicht betrachtet werden, und er scheint auszuweisen, dass diese wirklich von der Art ist, wie man sie vermuthet hatte, dass nämlich das Chlor den Wasserstoff substituire im Sinne der isomorphischen Substitution. Das vorhin Angeführte dürfte also nur als der Ausdruck einer interimistischen Unsicherheit zu betrachten sein, in wie weit die ursprüngliche Idee zu vertheidigen sein möchte. Einer der Endzwecke des Artikels betrifft die Widerlegung der Einwürfe, welche ich gegen die Anwendung der Substitutionstheorie in dieser Bedeutung gemacht habe, und durch die Richtung, die sie dadurch gegen meine Ansichten erhalten hat, ist dabei auch die elektrochemische Theorie, an deren Entwickelung ich in bedeutendem Grade Theil genommen habe, der Gegenstand von Dumas's verwerfendem Urtheil geworden, indem er glaubt, dass sie nicht vereinbar sei, mit der, seiner Meinung nach, weit positiveren Substitutionstheorie, in der Ausdehnung und in dem Geiste genommen, die ich zu bestreiten gesucht habe.

Die Substitutionstheorie umfasst nach Dumas

alle die Fälle, wo in einer Verbindung ein Körper gegen einen andern ausgewechselt wird, der seinen Raum einnimmt; entweder ersetzen gleiche Atome oder Volume von dem neuen Körper den ausgewechselten, oder nicht. Der Fall, wo der eintretende Körper zu gleichen Äquivalenten gegen den substituirten oder ausgewechselten in die Verbindung tritt, kommt am meisten vor und macht eine wesentliche Abtheilung der Substitutionstheorie aus, welche Dumas nun Metalepsie (von *μεταληψις*, die Nachfolge) nennt.

Dumas hat die interessante Entdeckung gemacht, dass concentrirte Essigsäure, mit Chlorgas, in dem Verhältniss von 0,9 Gramm der ersteren auf ein Liter trocknes Chlorgas, einem fortdauernden Einfluss des directen Sonnenlichts ausgesetzt, ihren Wasserstoff gegen Chlor austauscht, und sich von $C^4H^6O^3 + \dot{\dot{H}}$ in $C^4Cl^6O^3 + \dot{\dot{H}}$ verwandelt. Über die Einzelheiten und Nebenproducte dieser Metamorphose werde ich in einem folgenden Jahrgang berichten, wenn alles, was damit im Zusammenhange steht, mit der Abhandlung darüber publicirt worden ist. Dieses Factum, welches sehr genau bestimmt und bewiesen zu sein scheint, ist der Grundstein für das Lehrgebäude der Substitutionstheorie. Dumas nennt die neue Säure *Acide chloroacétique*. Diese Säure schiesst in farblosen Krystallen an, die in der Kälte wenig Geruch besitzen, einen scharfen und beissenden Geschmack haben, dabei die Stelle auf der Zunge weiss hinterlassen, auf die Haut gebracht, dieselbe desorganisiren, und Blasen und Geschwüre, wie von Essigsäure verursachen. Sie schmilzt bei $+64^0$, und kocht bei $+200^0$ ohne zersetzt zu werden. In ge-

Digitized by Google

schmolzenem Zustande ist ihr specif. Gewicht = 1, 617, verglichen mit dem von Wasser bei + 13°. Sie zerfliesst stark, löst sich leicht in Wasser, die Lösung schmeckt sauer, röthet Lakmus, bleicht dieses aber nicht. Das Wasseratom wird gegen andere Basen ausgewechselt, mit Kali und Ammoniak werden krystallisirende, nicht zerfliessende Salze erhalten, Silberoxyd bildet damit ein krystallisirendes Salz, welches in Wasser schwerlöslich ist.

Die Formel dieser Salze ist $\dot{R} + C^4Cl^6O^3$. Überschuss von Kali zersetzt sie in kohlensaures Alkali und Formylsuperchlorid, wobei die Hälfte des Kohlenstoffs in Kohlensäure übergeht, und sich 1 Atom Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die Kohlensäure aufgenommen wird, während die übrigbleibenden 2 Atome Kohlenstoff mit 2 Atomen Wasserstoff Formyl bilden, welches sich mit dem Chlor verbindet.

Die neue Säure kann auch mit Aethyloxyd verbunden werden, und giebt durch Destillation mit Alkohol und Schwefelsäure eine Aetherart, die mit dem Alkohol übergeht und daraus durch Wasser gefällt wird in Gestalt einer ölartigen, farblosen Flüssigkeit, deren Geruch dem Münzenöl ähnlich ist. Die Analyse derselben stimmte mit 1 Atom der neuen Säure und 1 Atom Aethyloxyd überein.

Auf diese Thatsachen gründet Dumas nun seine erweiterte Substitutionstheorie auf folgende Weise.

"Es ist eine organische Säure, die Essigsäure, bei der es glückte, allen Wasserstoff abzuscheiden und ihn durch Chlor zu ersetzen. Es ist

Digitized by Google

Essig ohne Wasserstoff, Chloressig. Aber es ist ein bemerkenswerther Umstand, besonders in Hinsicht auf diejenigen, welche nicht geneigt sind, das Chor als einen Körper zu betrachten, der den Wasserstoff in genauer und vollständiger Bedeutung des Worts nicht substituiren könnte, dass die Chloressigsäure eine Säure ist, wie gewöhnliche Essigsäure, deren Eigenschaften unverändert sind, welche dieselbe Menge von Basis sättigt, wie vorher, welche sie vollkommen sättigt, und deren Salze, verglichen mit denen der Essigsäure, Analogien darbieten, voller Interesse und Allgemeinheit."

"Hier haben wir eine neue organische Säure, in deren Zusammensetzung eine bedeutende Menge von Chlor eingegangen ist, aus welcher der Wasserstoff verschwunden, und durch Chlor ersetzt ist, und welche durch diese so unerwartete Substitution nur unbedeutende Veränderungen in ihren physischen Characteren erlitten hat. Die hauptsächlichen Charactere sind unverändert*) und die, welche verändert sind, haben so bestimmte Mo-

*) Wenn unter diesen hauptsächlichen Characteren die allgemeinen Eigenschaften der Säuren verstanden sind, so ist dies gewiss richtig, aber in diesen stimmen alle Säuren mehr oder weniger mit einander überein. Unter den speciellen Eigenschaften scheinen von den wenigen hier angegebenen mehrere wesentlich verschieden zu sein. Die Essigsäure z. B. krystallisirt bei + 4°, die neue Säure bei + 46°; die erstere kocht bei + 100°, die letztere bei + 200°. Essigsaures Kali ist ein sehr stark zerfliessliches Salz, das Salz der neuen Säure zerfliesst nicht. Schon diese drei Verschiedenheiten scheinen so wesentlich zu sein, dass keiner die eine Säure mit der andern zu verwechseln veranlasst werden kann, und sie sind völlig so gross, wie die Unterschiede zwischen z. B. Essigsäure und Ameisensäure.

dificationen erlitten, dass man, in ihrer Art, die Eigenschaften der neuen Säure und ihre Verbindungen voraussehen kann."

"Wenn die Substitutionstheorie, oder, um mich eines Wortes, welches mir passender scheint, zu bedienen, wenn die Metalepsie gestattet, die Bildung dieser aussergewöhnlichen Verbindungen vorauszusehen, wenn sie ihre geringsten Eigenschaften erklärt, wenn sie lehrt solche hervorzubringen, so werden die Chemiker wahrscheinlich finden, dass es von wenig Bedeutung ist, dass die Metalepsie Verschiedenem von dem widerspricht, was man vorher in der Wissenschaft annahm, sie werden begreifen, dass sie die Regel für eine neue Reaction, dass sie ein Naturgesetz ist, und dass man sie in Zukunft in Erwägung ziehen müsse." —

"Die Einführung des Chlors in die Stelle des Wasserstoffs ändert in den äusseren Eigenschaften des Molecüls nichts. Wenn sie im Innern modificirt werden, so findet diese Modification nicht öfterer statt, als wenn eine neue Kraft dazwischen kommt, das Molecül wird zerstört und giebt Veranlassung zur Bildung neuer Verbindungen, wobei die Elemente die ihnen angehörigen Verwandtschaften wieder annehmen und andere beständigere Verbindungen bilden." — —

"Es ist klar, dass, wenn ich mich bei diesem System von auf Thatsachen gegründeten Ideen aufgehalten, ich nicht die elektrochemischen Theorien in Erwägung gezogen habe, auf welche Berzelius die herrschenden Ideen in den Ansichten, welche er geltend zu machen suchte, im Allgemeinen gegründet hat."

"Aber diese elektrochemischen Ideen, diese eigne

Digitized by Google

Polarität, welche den Molecülen der einfachen Körper beigelegt wird, beruhen sie wohl auf so klaren Thatsachen, dass man sie als einen Glaubensartikel aufstellen könnte? Oder, wenn sie als eine Hypothese betrachtet werden soll, hat die Hypothese die Eigenschaft, zu Thatsachen zu passen, sie mit so völliger Sicherheit voraussehen zu lassen, dass man daraus bei chemischen Untersuchungen Nutzen schöpfen konnte?"

"Man muss zugeben, dass es sich nicht so verhält. Das, was uns in der Mineralchemie leitet, ist der Isomorphismus, eine Theorie, die bekanntlich auf Thatsachen gegründet und, wie auch wohl bekannt ist, wenig mit den elektrochemischen Theorien übereinstimmend ist."

"Wohlan! In der organischen Chemie spielt die Substitutionstheorie dieselbe Rolle, wie der Isomorphismus in der unorganischen, und vielleicht findet man in Zukunft auf dem Erfahrungswege, dass diese beiden allgemeinen Ansichten genauer mit einander verbunden sind, dass sie aus denselben Ursachen entspringen und unter derselben Benennung generalisirt werden können."

"Für den Augenblick kann man aus der Verwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure und aus der des Aldehyds in Chloraldehyd, aus dieser Thatsache, wo der ganze Wasserstoffgehalt gegen Chlor zu gleichen Volumen ausgewechselt worden ist, ohne dass die Grundcharactere verändert worden sind, schliessen:"

"*Dass es in der organischen Chemie gewisse Typen giebt, die sich beibehalten, wenn man auch in die Stelle des Wasserstoffs gleiche Volumen Chlor, Brom oder Jod einführt.*"

Digitized by Google

"Dass heisst, die Substitutionstheorie beruht auf Thatsachen und auf den glänzendsten Thatsachen in der organischen Chemie."

Ich habe mit Dumas's eigenen Worten seine Ansichten angeführt, um ein Probestück zu geben, wie er neue Gesetze stiftet und alte abschafft. Wenn lebhafte und feurige Darstellung eine völlige Gründlichkeit ersetzen könnte, dann unterläge es keinem Zweifel, dass nicht diese Philosophie über die Wissenschaft Beifall erhalten müsse. Aber in der Wissenschaft glückt es selten, durch die Darstellungsweise hinzureissen; der Forscher fordert, dass die Gründe für die Darstellung auf allen Seiten geprüft werden.

Dumas hat eine Verbindung hervorgebracht, die er unter der rationellen Formel $C^4Cl^6O^3 + \dot{H}$ darstellt. Dieses Factum rechnet er zu den *faits les plus éclatants de la Chimie organique*; es ist die Basis für die Substitutionstheorie, von der er vermuthet, dass sie die elektrochemische Theorie umstossen werde, und dass sie mit der Zeit die Isomorphie gleichbedeutend machen werde mit gleichem Zusammensetzungstypus, ganz entgegen den Beweisen von gleichen Zusammensetzungstypen, die nicht isomorph sind, ungeachtet die Elemente absolut dieselben sind. Es zeigt sich dabei jedoch, dass man seine Formel nur auf eine andere Weise zu schreiben braucht, um eine Verbindung von Oxalsäure mit ihrem entsprechenden Chlorid zu haben, nämlich $\bar{C}\,\bar{C}l^3 + \dddot{\bar{C}}\dot{\bar{H}}$, worin die letztere sich sowohl mit dem Oxalat von Wasser, als dem von anderen Basen in Verbindung erhält. Man hat eine Verbindungsart, von der viele Beispiele

Digitized by Google

bekannt sind, die sowohl einfache als auch zusammengesetzte Radicale enthalten, und von welchen einige, wiewohl nicht alle, die Eigenschaft besitzen, dass das Oxyd mit Basen verbunden und davon abgeschieden werden kann, ohne dass die Verbindung des Oxyds mit dem Chlorid aufgehoben wird. Diese Ansicht hat Dumas weder angeführt noch zur Prüfung aufgenommen, aber wenn sie richtig ist, so ist der neuen, mit unsern bisherigen theoretischen Begriffen nach Dumas's Meinung unvereinbaren Lehre die Grundlage entrissen und sie muss fallen.

Offenbar können Verbindungen von einem Radical, es sei einfach oder zusammengesetzt, mit Sauerstoff und Chlor auf mehrfache Weise betrachtet werden, und sie sind auch früher schon von verschiedenen Chemikern auf zweierlei Weise erklärt worden. Die zuerst richtig bekannt gewordene Verbindung der Art, die des Chroms, kann auf der einen Seite betrachtet werden als eine Verbindung von 1 Atom Chromsuperchlorid mit 2 Atomen Chromsäure, auf der andern als eine Chromsäure, in welcher 1 Aequivalent Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt ist. Die letztere Ansicht ist unläugbar die einfachste, aber es wird ihr von der eigentlichen Substitutionstheorie, in dem Sinn genommen, worin diese Benennung gewöhnlich gebraucht wird, widersprochen, weil das Chromsuperchlorid durch die Chlorverbindungen von anderen Radicalen substituirt werden kann, gleichwie in dem Eisenoxydoxydul das Eisenoxydul durch Manganoxydul, Talkerde, Zinkoxyd u. s. w., und das Eisenoxyd durch Chromoxyd, Manganoxyd und Thonerde substituirt werden kann. Es

Digitized by Google

ist also nicht schwer, zwischen diesen beiden Ansichten zu wählen.

Dumas's Acide chlor-acetique gehört offenbar zu derselben Klasse von Verbindungen. Das Radical Kohlenstoff ist darin verbunden mit Sauerstoff und mit Chlor. Sie kann auf der einen Seite Oxalsäure sein, worin die Sauerstoffäquivalente zur Hälfte durch eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten ersetzt sind, und auf der andern Seite, wie wir gesehen haben, eine Verbindung von 1 Atom Oxalsäure mit 1 Atom Kohlensequichlorid, $\text{C}Cl^3$. Dass hier die erstere Erklärung nicht passt, zeigt sich klar daraus, dass sie einen Austausch von $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff voraussetzt, und dass das Atomgewicht des neuen Körpers doppelt so gross ist, als diese Ansicht voraussetzt.

Dumas giebt nun eine dritte Ansicht, die mit den beiden vorhergehenden ganz unvereinbar ist, und zufolge welcher das Chlor nicht mehr den elektronegativen Sauerstoff substituirt, sondern den elektropositiven Wasserstoff, und ein Kohlenchlorid $= C^4Cl^6$ bildet, welches dieselben Eigenschaften eines zusammengesetzten Radicals, wie C^4H^6 oder Acetyl haben, und in Verbindung mit 3 Atomen Sauerstoff eine Säure bilden würde, die im Wesentlichen den Eigenschaften nach mit der Acetylsäure übereinstimmte, deren Verschiedenheit von dieser aber schon durch die kurze Beschreibung der neuen Säure dargelegt wird. Es ist die Existenz dieses Radicals und die Übereinstimmung der wesentlichen Eigenschaften seines Oxyds mit der Acetylsäure, welche die neue Substitutionstheorie begründen.

Ohne im Voraus entscheiden zu wollen, welche

Digitized by Google

von diesen drei Ansichten am längsten die Prüfung aushält, so habe ich hierdurch doch daran erinnern wollen, dass die von Dumas entdeckte Verbindung nicht einzig in ihrer Art ist, und dass die durch die gemeinschaftliche Verbindung eines Radicals mit Chlor und Sauerstoff entstehenden Zusammensetzungen noch auf andere Weise betrachtet werden können, als hier von Dumas angenommen worden ist; denn es ist wichtig, dass Speculationen hierüber nicht ausschliesslich nach einer einzigen Seite hin gerichtet werden, wodurch einseitige und fehlerhafte Theorien entstehen können, da als ziemlich entschieden angenommen werden kann, dass eine theoretische Ansicht, welche nicht alle Verbindungen derselben Art umfasst und gleich wahrscheinlich erklärt, selbst nicht versuchsweise in der Wissenschaft angenommen werden darf.

Um die Übersicht für die, welche diesen Gegenstand in Erwägung ziehen mögen, zu erleichtern, will ich die meisten bekannten Körper von dieser Zusammensetzung anführen, und man wird leicht einsehen, dass die Zahl derselben nicht gering ist, und dass sie sich sowohl auf einfache als auch auf zusammengesetzte Radicale erstrecken.

1. *Verbindungen von elektropositiven Radicalen mit Chlor und Sauerstoff.* Hierher gehören alle sogenannten basischen Chlorüre und Chloride. Ihre Anzahl ist so gross und so wohl bekannt, dass ich die Aufzählung derselben nicht für nöthig erachte. Ich will nur hinzufügen, dass wenn man, nach Dumas's Ansicht über die von ihm ent-

Digitized by Google

deckte Kohlenstoffverbindung, die gewöhnlichste Bleiverbindung, $PbCl + 3Pb$, mit $Pb^4Cl^2 + 3O$, worin Pb^4Cl^2 ein Radical von Blei und Chlor wäre, repräsentiren wollte, dies wahrscheinlich eben so wenig von dem allgemeinen Urtheil gebilligt werden würde, als wenn man das schwefelsaure Kali mit der Formel $KS + 4O$, worin Schwefelkalium ein zusammengesetztes Radical, und das Salz ein Oxyd wäre, vorstellen wollte. Diese Vergleichung zeigt, dass die Dumas'sche Erklärungsweise eines Gliedes in der Kette im Widerstreit ist nicht nur mit den elektrochemischen Ansichten, sondern auch mit dem Wesentlichen des ganzen gegenwärtigen chemischen Lehrgebäudes.

2. *Verbindungen von elektronegativen Radicalen mit Chlor und Sauerstoff.* Ihre Anzahl ist nicht so gross als die der vorhergehenden. Das längst bekannte Beispiel davon, das Chlorkohlenoxyd, machte sehr lange eine Art Anomalie aus, dessen Zusammensetzungsart man nicht recht einsah. Die erste Leitung in unserem Urtheil über diese Verbindungen gab H. Rose's Analyse der Chromverbindung, von welcher er zeigte, dass sie aus 1 Atom Superchlorid und 2 Atomen Chromsäure besteht, und Peligot's Entdeckung dass das Superchlorid des Chroms durch die Chlorverbindungen anderer Radicale ersetzt werden kann, legte dar, dass Rose's Ansicht unter den ausserdem versuchten die einzige ist, welche die Beschaffenheit dieser Verbindung befriedigend erklärt, weil sie dabei auf alle anderen bis jetzt bekannten Beispiele anwendbar ist.

Digitized by Google

A. *Mit einfachen Radicalen.*

Schwefel $\mathrm{S\overline{Cl}^3 + 2\ddot{S}}$ entdeckt von Regnault (S. 200).

— $\mathrm{S\overline{Cl}^3 + 5\ddot{S}}$ entdeckt von H. Rose (S. 203).

Kohlenstoff $\mathrm{\overline{C}\overline{Cl}^3 + \ddot{\overline{C}}}$* Acide chloroacetique, Dumas.

— $\mathrm{C\overline{Cl}^2 + \dot{C}}$ Chlorkohlenoxyd, J. Davy's Phosgène.

Molybdän $\mathrm{Mo\overline{Cl}^3 + 2\ddot{M}o}$, H. Rose (Jahresb. 1839 S. 200).

Wolfram $\mathrm{2W\overline{Cl}^3 + \ddot{W}}$, Bonnet (Jahresb. 1839 S. 201).

— $\mathrm{W\overline{Cl}^3 + 2\ddot{W}}$, H. Rose (Jahresb. 1839 S. 200).

Chrom $\mathrm{Cr\overline{Cl}^3 + 2\ddot{C}r}$, H. Rose.

B. *Mit zusammengesetzten Radicalen.*

Acetyl $\mathrm{2C^4H^6\overline{Cl}^3 + C^4H^6O^3}$ von Aether mit Chlor, Malaguti*).

Formyl $\mathrm{\overline{C}^2H^2\overline{Cl}^3 + \overline{C}HO^3}$ von essigsaurem Methyloxyd mit Chlor, Laurent.

Benzoyl $\mathrm{C^{14}H^{10}\overline{Cl}^3 + 2C^{14}H^{10}O^3}$ Chlorbenzoyl, Liebig und Wöhler.

Elayl $\mathrm{C^2H^4\overline{Cl} + C^2H^4O}$ Chloratheral, d'Arcet (Jahresb. 1839 S. 439).

Weniger bekannte binäre Radicale:

- $\mathrm{C^3H^4\overline{Cl}^2 + C^3H^4O^2}$ Mesitic Chloral, Kane (S. weiter unten).
- $\mathrm{C^6H^3\overline{Cl}^3 + C^6H^3O^2}$* Acide chlorophénisique, Laurent (Jahresb. 1838 S. 348).
- $\mathrm{C^6H^4\overline{Cl}^2 + C^6H^4O^2}$* Acide chlorophénisique, Laurent (Jahresb. 1838 S. 354).
- $\mathrm{C^7H^8\overline{Cl}^2 + C^7H^3O^5}$* von Chlor mit Salicin, Piria (S. weiter unten).
- $\mathrm{C^{14}H^{10}\overline{Cl}^5 + 4C^{14}H^{10}O^5}$* Chlorür de Salicyl, Piria (ib.).
- $\mathrm{C^{14}H^6\overline{Cl}^3 + C^{14}H^6O^3 + \overline{NH}^3}$ Chlorosamid, Piria (ib.).

*) Im Jahresb. 1839 S. 426 habe ich eine andere Formel angeführt, nämlich $\mathrm{C^2H^6O + 2C\overline{Cl}}$, welche in so fern grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, als eine solche Verbindung gebildet wird und sich mit gewissen Säuren verbunden erhält, wenn deren Äthyloxydverbindung mit Chlor behandelt wird; aber dies verhindert nicht, dass das, was aus Äther durch Chlor hervorgebracht wird, im isolirten Zustande die hier angeführte Zusammensetzungsformel und ein höheres Atomgewicht haben kann.

Digitized by Google

Die vorstehenden mit * bezeichneten Körper haben die Eigenschaft, dass, bei der Vereinigung der Säure mit einer Basis oder Wasser, die Verbindung mit dem Chlorid nicht aufgehoben wird, sondern dass sich diese in Verbindung mit eben so vielen Atomen von dem Salz der Säure erhält, als sie vorher Atome von der Säure aufgenommen hätte. Das Chlorid spielt dann gegen die Säure dieselbe Rolle, wie z. B. das Naphtalin oder der Indigo gegen die Schwefelsäure, und die Sättigungscapacität der Säure für Basen ist, so viel wenigstens bis jetzt bekannt geworden, durch die Gegenwart des Chlorids nicht vermindert.

3. *Verbindungen von kohlensaurem Kohlensuperchlorid (Chlorkohlenoxyd) mit anderen Körpern.*

Um die folgenden Formeln nicht unnöthiger Weise zu verlängern, so bezeichne ich hier Aethyl $= C^4H^{10}$ mit Ae; Methyl $= C^2H^6$ mit Me; Formyl $= C^2H^2$ mit F.

$(\ddot{C} + C\bar{C}l^2) + (\dddot{S} + S\bar{C}l^2)$, krystallisirte Verbindung, entdeckt von A. Marcet u. Berzelius.

$(\ddot{C} + C\bar{C}l^2) + 2\dot{A}e\ddot{C}$, Ether chloroxicarbonique, Dumas.

$(\ddot{C} + C\bar{C}l^2) + 2\dot{M}e\ddot{C}$, Chlorocarbonate de Methylène, Dumas.

$(\ddot{C} + C\bar{C}l^2) + F\bar{C}l$, Chloral.

$(\ddot{C} + C\bar{C}l^2) + F^2\bar{C}l$, Methylchloral, Kane.

Von der letzten in dieser Reihe kann auch angenommen werden, dass sie in dem letzten Gliede $C^4H^4\bar{C}l$ enthalte, was das Chlorür des Radicals der Citronensäure oder Bernsteinsäure wäre, was jedoch, da durch Einwirkung von Alkalien

Ameisensäure gebildet wird, zweifelhaft zu sein scheint.

Aus dem nun Angeführten ergiebt sich, dass die hierbei angewandte Zusammensetzungsansicht auf die Verbindungen sowohl einfacher als auch zusammengesetzter Radicale gemeinschaftlich mit Chlor und mit Sauerstoff ungezwungen anwendbar ist, weshalb sie vor jeder anderen, nicht überall gleich anwendbaren Zusammensetzungsansicht, Vorzüge zu verdienen scheint.

Versuche zur Begründung einer neuen Theorie über die Zusammensetzung der pflanzensauren Salze.

Liebig*) hat uns in einer Arbeit über die Constitution der organischen Säuren mit einer Menge von Metamorphosen von pflanzensauren Salzen bekannt gemacht.

Mekonsäure.

1. *Mekonsäure.* Er hat bei einer neuen Analyse der krystallisirten Mekonsäure gefunden, dass sie, wie er schon früher angegeben hatte, aus $C^7H^2O^6 + \dot{H}$ besteht, und dass das mekonsaure Silberoxyd, welches durch Fällung einer Lösung der Mekonsäure in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, blendend weiss ist und aus $\dot{A}g + C^7H^2O^6$ besteht.

Wird aber die Mekonsäure vorher genau mit Ammoniak gesättigt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so bekommt man einen gelben breiartigen Niederschlag, und die Flüssigkeit ist sauer. Derselbe gelbe Körper wird auch erhalten, wenn man mekonsaures Silberoxyd wiederholt mit neuem Wasser kocht, bis es citronengelb geworden ist.

Diese gelbe Silberoxydverbindung besteht aus

*) Annal. der Pharmacie XXVI. pag. 118.

Digitized by Google

66,25 Procent Silberoxyd und 33,75 Procent organischer Oxyde. Die Analyse dieses Körpers gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	16,237	14	16,368
Wasserstoff . .	0,223	2	0,190
Sauerstoff . . .	17,200	11	16,828
Silberoxyd . .	66,340	3	66,614.

Die Zusammensetzung wurde nur in Betreff der Zahlen, nicht in Rücksicht auf die Natur der organischen Oxyde untersucht. Das Resultat einer solchen Untersuchung würde ganz sicher höchst interessant werden. Wenn 2 Atome Wasserstoff ihre Portion Kohlenstoff und Sauerstoff zu *einem* organischen Oxyd bekommen haben, so bleibt nur Kohlenstoff und Sauerstoff für das andere übrig. Das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der organischen Oxyde weist aus, dass 2 Atome von dem einen Silbersalz sich mit 1 Atom von dem anderen verbunden haben. Es lohnt nicht der Mühe zu rathen, wo man durch Versuche entscheiden kann, aber es kann hier doch bemerkt werden, dass $\dot{A}g\,C^4H^2O^3 + 2\dot{A}g\,C^5O^4$, oder 1 Atom aconitsaures und 2 Atome krokonsaures Silberoxyd, dessen gelbe Farbe die Verbindung hat, vollkommen dem Zahlenresultat der Analyse entspricht.

Komensäure. *Komensäure* giebt unter gleichen Umständen ein weisses und ein gelbes Silberoxydsalz, das weisse Silbersalz besteht aus $\dot{A}g + C^{12}H^6O^9$, und da die wasserhaltige Komensäure aus $C^{12}H^8O^{10} = \dot{H} + C^{12}H^6O^9$ besteht, so sieht es aus, als wäre dies ein Beweis für ein Oxyd, welches 9 Atome Sauerstoff enthalte. Aber da sich schwache Säuren oft zu mehreren Atomen mit 1 Atom des basischen

Oxyds verbinden, so kann $C^{12}H^6O^9$ auch $3C^4H^2O^3$ sein, eine Zusammensetzungsformel, von der wir drei andere in ihren Eigenschaften verschiedene Säuren kennen. Das Sättigungsverhältniss der Säure für Kali wird dieses sicher aufklären.

Das gelbe Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	20,284	6	19,740
Wasserstoff . .	0,697	2	0,537
Sauerstoff . . .	16,912	4	17,243
Silberoxyd . .	62,107	1	62,480.

$= \dot{A}g + C^6H^2O^4$.

Brenzcitronensäure. Liebig hat Robiquet's Angabe (Jahresb. 1839 S. 502) bestätigt, dass man bei der Destillation der Citronensäure zuerst wasserhaltige Brenzcitronensäure bekommt und darauf wasserfreie, die im Ansehen einem Oel gleicht, die sich aber mit Wasser verbindet und darin auflöst. Im Übrigen fand er die von Baup angegebene Zusammensetzung der Brenzcitronensäure unrichtig, und bestätigt dagegen die Richtigkeit der Analyse von Dumas. Brenzcitronensäure.

Liebig bemerkt, dass die Citronensäure, in einer höheren Temperatur geschmolzen, bis sie brenzlich zu riechen anfängt, eine glasartige Masse giebt, die sich in Wasser auflöst, aus dieser Lösung leicht krystallisirt, und dann in Betreff der Form verschieden von den Krystallen der Citronensäure zu sein scheint. Sie giebt ein Silbersalz, welches nicht körnig ist, sondern ein äusserst feines Pulver bildet, das leicht durchs Filtrum geht, und welches beim Verbrennen theils verpufft, theils zu wurmförmigen Verzweigungen aus- Citronensäure.

Digitized by Google

wächst, was mit dem citronensauren Silber nicht stattfindet. Inzwischen hat es mit diesem gleiche Zusammensetzung.

Dieses Resultat ist von dem verschieden, was ich über das Product von der Behandlung der Citronensäure in höherer Temperatur angegeben habe; aber ich habe $\dot{H} + C^4H^4O^4$ angewandt. Wenn Liebig $2\dot{H} + 3C^4H^4O^4$ angewandt hat, wie sie beim Erhitzen bis zu $+ 100^{\circ}$ von der im Handel am gewöhnlichsten vorkommenden fatiscirten Säure erhalten wird, so musste das Resultat von dem meinigen verschieden ausfallen.

Thaulow*) hat in Liebig's Laboratorium ein Doppelsalz von citronensaurem Kali und citronensaurem Antimonoxyd untersucht, welches durch Sättigung des Bicitrats mit Antimonoxyd erhalten wird. Das Salz schiesst in harten, weissen, glänzenden Prismen an. Es besteht aus $3\dot{K}\frac{4}{4}\ddot{C}i + \ddot{S}b\frac{4}{4}\ddot{C}i + 3\dot{H}$, und erleidet beim Erhitzen bis zu $+ 190^{\circ}$ dieselbe Metamorphose, wie andere citronensaure Salze.

Cyanursäure. *Cyanursäure.* Die Zusammensetzung der Cyanursäure giebt man $= C^6H^6N^6O^6$ an. Liebig fand das sogenannte saure cyanursaure Kali bestehend aus $\dot{K} + C^6N^6H^4O^5$, und das neutrale aus $2\dot{K} + C^6N^6H^2O^4$. Das cyanursaure Silberoxyd, so wie es aus neutralem cyanursaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, wurde nicht untersucht. Man findet keinen Versuch angegeben, um zu bestimmen, ob in den beiden Kalisalzen, welche aus dem Atom der Säure die

*) Annal. der Pharmac. XXVII, 334.

Bestandtheile von 1 Atom Wasser abscheiden, dieses Wasseratom chemisch gebundenes Wasser ist, oder ob diese Salze 2 verschiedene Säuren enthalten; beides ist möglich. Liebig hat das erstere als sicher angenommen.

Das cyanursaure Silberoxyd, welches aus einer Flüssigkeit gefällt wird, die Ammoniak im Überschuss enthält und damit gekocht wird, ist weiss, schwärzt sich nicht am Lichte, verträgt + 300° ohne Veränderung, und besteht aus $\dot{Ag} + C^2N^2O$. Es ist gleich mit dem cyansauren Silberoxyd. So betrachtet es Liebig nicht, sondern er verdreifacht das Atomgewicht und erklärt, dass die Cyanursäure aus $C^6N^6O^3$ bestehe und 3 Atome Silberoxyd sättige, und dass das sogenannte saure Kalisalz aus $\dot{K} + C^6N^6O^3 + 2\dot{H}$ und das sogenannte neutrale Kalisalz aus $2\dot{K} + C^6N^6O^3 + \dot{H}$ bestehe. Diese ganze Discussion beruht nun wesentlich auf dem, was der Silberniederschlag ist. Es ist klar, dass wenn er das ist, was die Zusammensetzung ausweist, und was keiner einzigen seiner angegebenen Eigenschaften widerspricht, nämlich cyansaures Silberoxyd, so enthält der Versuch nichts anderes, als die Hervorbringung dieses Salzes durch eine Metamorphose des cyanursauren Salzes auf nassem Wege.

Asparaginsäure. Diese Säure ist in wasserhaltigem Zustande nach Liebig's älterer Analyse $= C^8N^2H^{14}O^8$. Durch die Analyse ihres Silbersalzes wurde ausgemittelt, dass sie 2 Atome Wasser enthält, und dass die wasserfreie Säure die Zusammensetzung hat, welche ich in meinem Lehrbuche der Chemie (dritte deutsche Aufl. VII, Asparaginsäure.

Digitized by Google

321) aus **Liebig's** und **Pelouze's** vergleichenden Analysen hergeleitet habe, nämlich $= C^8N^2 H^{10}O^6$; aber da sie, auf diese Quantität der Bestandtheile der Säure, sowohl 2 Atome Wasser als auch 2 Atome Silberoxyd aufnimmt, so ist es ziemlich klar, dass dieses 2 Atome von der Säure ausmacht, die dann aus $C^4NH^5 + 3O$ besteht. Hierbei ist es bemerkenswerth, dass die Atomzahlen des Stickstoffs und Wasserstoffs ungerade Zahlen sind, was weniger gewöhnlich aber nicht beispiellos ist.

Galläpfelsäure. *Galläpfelsäure.* Man hat angenommen, dass die krystallisirte Galläpfelsäure, welche bei $+100^0$ 1 Atom Wasser verliert, wasserfrei sei und aus $C^7H^6O^5$ bestehe. **Liebig's** Analyse des galläpfelsauren Bleioxyds und des zweifach galläpfelsauren Ammoniumoxyds zeigen, dass dem nicht so ist, und in der That streitet jene Annahme gegen gewöhnliche Verhältnisse. Das bei $+160^0$ getrocknete Bleisalz verliert 1 Atom Wasser und besteht aus $\dot{P}b + C^7H^4O^4$, woraus man also einsieht, dass die bei $+100^0$ getrocknete Säure $= \dot{H} + C^7H^4O^4$ ist. Das saure Ammoniumoxydsalz ist aus $\dot{N}H^4 + 2C^7H^4O^4$ zusammengesetzt.

Wird galläpfelsaures Ammoniak mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt, indem man dieses im Überschuss zusetzt und damit kocht, so wird es gelb, krystallinisch körnig und metamorphosirt. Beim Trocknen wird es grauweiss. Dabei entsteht ein basisches Salz, welches aus $2\dot{P}b + C^4H^2O^5$ besteht.

Eichengerbsäure. *Eichengerbsäure.* **Liebig** hat das Resultat meiner Analyse des eichengerbsauren Bleioxyds mit

Digitized by Google

späteren Ansichten über die Zusammensetzung der Gerbsäure durch Annahme eines Wassergehalts darin zu vereinigen gesucht. Meine Analysen waren zwar so gut gemacht, als sie 1813 gemacht werden konnten; aber wir hatten damals keine scharfe Trocknungsmethode, und sie konnten also im Wassergehalte leicht fehlerhaft sein.

Die Analyse der Gerbsäure von Liebig und Pelouze, und ich kann hinzufügen, auch die von mir, scheint die Zusammensetzung $= C^{18} H^{16} O^{12}$ zu geben; aber dies kann nicht ein einziges Atom von einem einfachen Oxyd sein, nach dem, was ich im Vorhergehenden angeführt habe, es müssen 2 Atome sein, so dass das Atom der Gerbsäure aus $C^9 H^8 O^6$ besteht, was mit der sehr natürlichen Annahme, dass diese Säure, gleichwie alle anderen, nur wasserhaltig erhalten wird, $\dot{\mathrm{H}} + C^9 H^6 O^5$ giebt. Aus der Verbindungscapacität kann nicht wohl geschlossen werden, was 1 Atom ist; denn sie giebt, wie schwache Säuren überhaupt, leichter saure Salze als neutrale, und sie hat viele Verbindungsgrade. Aber sie bietet noch eine andere Schwierigkeit dar, dass sie nämlich bei der Sättigung mit einer alkalischen Basis sogleich gelb wird, als Beweis von einer Veränderung der inneren Zusammensetzung, wodurch es unmöglich wird, ein genaues analytisches Resultat zu bekommen. Die gelb gewordene Verbindung giebt nie wieder farblose Gerbsäure, sondern ein Gemisch von farbloser und metamorphosirter.

Liebig hat ein gerbsaures Bleioxyd untersucht, welches er auf die Weise erhalten hatte, dass er eine Lösung von farbloser Gerbsäure in eine Lö-

Digitized by Google

sung von essigsaurem Bleioxyd, die im Überschuss angewandt wurde, tropfte. Der Niederschlag wird sogleich gelblich, und völlig gelb, wenn er $\frac{1}{4}$ Stunde in der Flüssigkeit gekocht wird. Er lässt sich leicht auswaschen und wird durch Trocknen bei + 100° weissgrau. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	20,541	18	21,09
Wasserstoff . . .	1,110	10	0,95
Sauerstoff	12,519	9	13,81
Bleioxyd	64,830 *)	3	64,15.

Also $= 3\dot{P}b + C^{18}H^{10}O^{9}$. Die Atomzahl des Wasserstoffs kann nicht durch 3 und die des Sauerstoffs nicht durch 2 getheilt werden; wir hätten hier also den Beweis für eine Säure, die sich mit 3 Atomen Basis zu einem neutralen Salz verbindet. Untersuchen wir einen Augenblick das Resultat. Gelbe gerbsaure Salze sind durch ein Product der Katalyse gefärbt und geben, wie ich erwähnt habe, gefärbte Gerbsäure, wenn man sie zersetzt, wobei in den Bleisalzen das Färbende dem neugebildeten schwerlöslichen Bleisalze oder, wenn die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff geschieht, dem Schwefelblei, sehr oft einem grossen Theil nach anhängt, wie Liebig dieses schon lange vorher gezeigt hat. Die Analyse hat $\frac{1}{2}$ Procent Kohlenstoff zu wenig gegeben. Sie gab 0,16 Wasserstoff mehr, als die Rechnung voraussetzt; Liebig verbrannte 1,454 Gr. Bleisalz, dies zeigt, dass er unter den Verbrennungsproducten 2,1 Centi-

*) In 2 anderen Analysen waren 64,0 und 64,09 Procent Bleioxyd erhalten worden.

Digitized by Google

gramme Wasser zu viel erhalten hat. So schlecht trocknet Liebig nicht aus. Was beweist alles dieses? Dass die Analyse mit einem basischen gerbsauren Bleioxyd gemacht worden ist, welches sich in einer fortschreitenden, aber unvollendeten Metamorphose befand, dessen Analyse von Liebig so gut gemacht ist, als man von ihm mit Recht erwarten darf, aber deren Resultat niemals mit einer Berechnung übereinstimmen kann. Man müsste sonst annehmen können, dass, wenn von $3\dot{P}b + 2C^9H^6O^5$ ein Atom Wasser weggegangen ist, übrig bliebe:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	6	21,056
Wasserstoff . .	4	1,146
Sauerstoff . . .	3	13,774
Bleioxyd	1	64,024

was mit der Analyse genauer übereinstimmt, als Liebig's eigne Berechnung.

Weinsäure.

Liebig hat ferner die Einzelheiten von den oben angeführten Versuchen über die Metamorphose des weinsauren Antimonoxydkali's mitgetheilt. Er fand, dass weinsaures Silberoxyd diese Metamorphose nicht erleidet, dass sie aber bei dem traubensauren Kali - Antimonoxyd eben so stattfindet, wie bei dem weinsauren.

Äpfelsäure und ihre Salze.

Liebig hat von zwei jungen Chemikern, Richardson und Metzdorff, einige äpfelsaure Salze untersuchen lassen. Diese Säure erleidet, ungeachtet ihrer Isomerie mit der Citronensäure, in Verbindungen mit Basen nicht die Metamorphose der Citronensäure.

Äpfelsaure Kalkerde. Wird kohlensaure Kalkerde in Äpfelsäure aufgelöst, so bekommt man

Digitized by Google

eine saure Lösung, die bis zum Kochen erhitzt zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Diese Krystalle sind in Wasser schwerlöslich, auch wenn dieses freie Äpfelsäure enthält. Es ist $= \dot{Ca}\bar{M} + 2\dot{H}$, verliert 1 Atom Wasser bei $+ 150^0$ und das andere bei $+ 200^0$; bei dem Verlust des einen Wasseratoms wird das Salz unlöslich in Wasser.

Das *saure Salz* schiesst beim Verdunsten regelmässig an und besteht dann aus $\dot{Ca}\bar{M} + \dot{H}\bar{M} + 8\dot{H}$. Bei $+ 100^0$ verliert es 3 Atome Wasser und erst bei $+ 185^0$ die übrigen 5, so dass dann $\dot{Ca}\bar{M} + \dot{H}\bar{M}$ zurückbleibt.

Äpfelsaure Baryterde. Eine Lösung von kohlensaurer Baryterde in freier Äpfelsäure setzt beim Verdunsten in der Wärme ein schweres krystallinisches Pulver ab, welches wasserfreie, neutrale, äpfelsaure Baryterde ist. Wird sie unter der Luftpumpe verdunstet, so setzt sie blättrige, in kaltem Wasser leichtlösliche Krystalle an, die auch ein neutrales Salz sind, welches aber zwei Atome Wasser enthält. Wird dieses in Wasser gelöst und die Lösung gekocht, so fällt das wasserfreie Salz in Gestalt eines schweren Pulvers nieder. Das Beispiel von Salzen, die nach ungleichem Wassergehalt ungleiche Löslichkeit haben, erklärt das sonderbare Phänomen, dass gewisse Salze beim Erhitzen aus ihren in der Kälte gesättigten Lösungen niederfallen, z. B. Glaubersalz, weinsaure Kali-Kalkerde, u. s. w. Wenn der Wassergehalt durch die Temperatur verändert wird, und wenn das weniger Wasser enthaltende schwerer löslich ist, so fällt es nieder.

Digitized by Google

Äpfelsaures Kupferoxyd. Kocht man kohlensaures Kupferoxyd mit überschüssiger Äpfelsäure, so bekommt man ein unlösliches basisches Salz $= \dot{Cu}^5 \bar{M}^2 + 4\ddot{H}$. Geschieht die Lösung in der Kälte, so enthält die Äpfelsäure sehr viel Kupferoxyd aufgelöst. Wird die Lösung gekocht, so bekommt man dasselbe Salz, wird sie aber unter der Luftpumpe verdunstet, so schiesst es in wohlausgebildeten, kleinen, dunkelgrünen Krystallen an, die dasselbe Salz sind, die aber 6 Atome Wasser enthalten, und fällt man die Lösung mit Alkohol, so erhält man wieder dasselbe Salz, aber mit 5 Atomen Wasser.

Auf diese Versuche, verglichen mit den Verhältnissen der Phosphorsäure und Arseniksäure, und mit Anwendung von Graham's Ansichten über das Verhältniss des Wassers zu Säuren und Salzen, gründet nun Liebig eine neue Theorie über die Zusammensetzung der organischen Säuren.

Die Säuren können eingetheilt werden in solche, von denen 1 Atom durch 1 Atom von einer Basis, die 1 Atom Sauerstoff enthält, gesättigt wird, in solche, welche von 2 Atomen, und in solche, welche nur von 3 Atomen gesättigt werden. Z. B. wird die Cyansäure, $\mathrm{Cy}O$, von 1 Atom Silberoxyd gesättigt, die Knallsäure, Cy^2O^2, von 2 Atomen, und die Cyanursäure, Cy^3O^3, von 3 Atomen Silberoxyd (Vgl. oben S. 381). Vereinigt sich eine Säure von den beiden letzteren Arten mit nur 1 Atom von der Basis, so haben 1 oder 2 Atome Wasser die fehlenden Atome von der Basis ersetzt. Die Citronensäure und Mekonsäure sind Säuren, welche 11 Atome Sauerstoff enthal-

Digitized by Google

ten, und 3 Atome Basis sättigen. Die Komensäure und Brenzcitronensäure werden von 2 Atomen Basis gesättigt u. s. w. Wir haben bereits im Vorhergehenden gesehen, wie es sich mit der Citronensäure verhält; die Mekonsäure und Komensäure sehen, aller Wahrscheinlichkeit nach, einer gleichen Entwickelung entgegen, und man kann im Allgemeinen dieser theoretischen Darstellung den Vorwurf machen, dass sie sich nur auf Berechnungen der einfachen Atome gründet, aber nicht auf Untersuchungen der Natur der analysirten und berechneten Zusammensetzung, die unterblieben sind.

Die Veränderung des weinsauren Kali-Antimonoxyds erklärt **Liebig** nicht so wie **Dumas**. **Liebig** betrachtet sie als eine Metamorphose; aber, anstatt anzunehmen, dass das Atom der Weinsäure bei der Metamorphose 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zu Wasser verbunden verliert, nimmt er an, dass jedes Atom der Säure 2 Atome Wasserstoff verliere, die sich mit dem entsprechenden Sauerstoff aus dem Antimonoxyd zu Wasser vereinigten. Es wäre dann eine natürliche Folge, das Salz aus $KC^4H^2O^5 + \dot{S}bC^4H^2O^5$ zusammengesetzt zu betrachten, aber **Liebig** äussert: "Es bleibt nichts anderes übrig, als dass man die Wasserbildung einer partiellen Reduction des Antimonoxyds zuschreibt, und die wirkliche Existenz einer Basis, in metallischem Zustande, und verbunden mit einer Sauerstoffsäure, ist, wenn auch nur für einige gewisse Verbindungen, nicht mehr als eine blosse Vermuthung zu betrachten." Wir haben gesehen, dass

Digitized by Google

das Verhalten des metamorphosirten Salzes zu Schwefelwasserstoff in Alkohol darlegt, dass sich das Metall darin in Gestalt von $\ddot{S}b$ befindet.

Basische Eisensalze von einigen Pflanzensäuren mit Cyaneisenkalium.

H. Rose*) hat gezeigt, dass einige der Pflanzensäuren, besonders Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Äpfelsäure, aus denen Eisenoxyd nicht durch Alkali gefällt wird, mit Cyaneisenkalium auch kein Berlinerblau geben, wenn die Lösung vorher mit Alkali basisch gemacht worden ist. Ist aber die Lösung sauer oder neutral, so wird Berlinerblau gefällt. Eisenoxyd in einer Lösung von Rohrzucker aufgelöst, verhält sich eben so; es wird weder durch Alkali gefällt, noch nach dessen Zusatz durch Blutlaugensalz.

Essigsäure, Specifisches Gewicht der gasförmigen wasserhaltigen.

Dumas**) hat das specif. Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure in Gasform bestimmt und dasselbe = 2,74 bis 2,77 gefunden. Dies weist einen weniger gewöhnlichen Condensationsgrad der Bestandtheile aus. Die Zusammensetzung der wasserhaltigen Essigsäure, berechnet nach den Volumen der Bestandtheile in Gasform, ist:

2 Volumen gasförmige Essigsäure = 7,0918
2 Volumen Wasser — - - = 1,2404

$$\frac{8,3322}{3} = 2,7774$$

Diese 4 Volumen haben sich also zu 3 condensirt, oder um das halbe Volum der Säure oder des Wassers zusammengezogen.

Weinsäure.

Fremy***) hat seine Versuche über die Veränderungen der Weinsäure durch Erhitzung bekannt

---

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 587.

**) Annal. der Pharmacie XXVII. pag. 138.

***) Annal. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 353.

gemacht, von denen ich im letzten Jahresberichte S.276), im Vorbeigehen bemerkte, dass sie zu erwarten seien, und wovon ich dann die Hauptresultate würde anführen können. Die Weinsäure hat nämlich, wie die Phosphorsäure, die Eigenschaft, durch Einwirkung einer höheren Temperatur ihre Sättigungscapacität zu verändern. Die Ursache dieser Veränderung können wir natürlicher Weise durch Versuche nicht ausmitteln, wir müssen uns mit Vermuthungen darüber begnügen. Die Vermuthung, welche meiner Meinung nach den wahrscheinlichsten Begriff von dem, was hier vorgeht, giebt, ist folgende: In einer wasserfreien Säure liegen die Elemente vielleicht auf die einfachste Weise geordnet, in einer wasserhaltigen wahrscheinlich auf eine andere Weise. Ich wiederhole ein Beispiel, welches ich im Jahresberichte 1838 S. 142 angeführt habe. Es ist höchst wahrscheinlich, dass in der wasserfreien Schwefelsäure die 3 Sauerstoffatome zusammen in einer triangulären Ebene liegen, und das Schwefelatom oben darauf, so dass sie alle 4 ein reguläres Tetraëder bilden. In der wasserhaltigen Schwefelsäure und den schwefelsauren Salzen dagegen ist es wahrscheinlich, dass die 3 Sauerstoffatome der Schwefelsäure und das 1 Atom Sauerstoff der Base eine quadratische Ebene ausmachen, und dass das Atom des Schwefels auf der einen und das Atom des Radicals der Basis auf der anderen Seite von dieser Ebene liegt, so dass sie alle 6 zusammen ein Octaëder bilden. Dies mag nun so sein, oder nicht, so ist es klar, dass die relative Lage der Atome in beiden nicht dieselbe sein kann, ich bediene mich hier der Vorstellung nur

als eines Beispiels, welches, wenn es auch vollkommen unrichtig wäre, die Idee, welche ich ausdrücken will, eben so gut aufklären kann, als wenn es die richtige wäre. In der Verbindung $\dot{H} + 2\dddot{S}$ muss die relative Lage der Atome wieder eine andere sein, und bei jeder Veränderung der Verbindungsproportionen muss in der relativen Lage der einfachen Atome eine Veränderung stattfinden. Nehmen wir an, dass sie aus $\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ besteht, so müssen bei dem Eintritt von noch einem $\dot{H}$ die Sauerstoffatome in $\dddot{S}$ umgelegt werden. Ist die Verwandtschaft, durch welche die Veränderung in den Verbindungsproportionen bedingt wird, stark, so erfolgt die Veränderung der relativen Lage, wie bei der Schwefelsäure augenblicklich, ist sie schwächer, so erfolgt sie langsam, ist sie sehr schwach, so erfolgt sie oft nicht, sondern die relativen Lagen erhalten sich durch eine grössere Kraft, als die der Verwandtschaft ist. Setzen wir nun einen Augenblick voraus, dass die Schwefelsäure eine sehr schwache Säure sei, oder dass wir eine sehr schwache Säure vor uns hätten, von welcher das gilt, was wir über die relative Lage der Atome in der Schwefelsäure gesagt haben. Diese schwache Säure wollen wir mit der Formel $\dddot{R}$ bezeichnen. Es ist klar, dass in der Verbindung $\dot{H} + \dddot{R}$ die Wasserstoffatome mit der grössten Leichtigkeit gegen die Atome von stärkeren Basenradicalen vertauscht werden, ohne dass sich die Lage der übrigen Atome verändert, wir bekommen $\dot{K}\dddot{R}$, $\dot{Fe}\dddot{R}$ u. s. w. Dasselbe findet auch mit $\dot{H} + 2\dddot{R}$ statt und wir bekommen sogleich $\dot{K}\dddot{R}^2$, $\dot{Fe}\dddot{R}^2$; um aber in diese Verbindung noch

1 Atom Wasser, Kali oder Eisenoxyd einzubringen, ist eine Veränderung in der relativen Lage der übrigen einfachen Atome erforderlich, aber diese bedarf Zeit, und wir können $\dot{K}\ddot{R}^2$ mit $\dot{K}$ lange vermischt haben, selbst $\dot{K}$ abscheiden, bevor die Umsetzung einige bedeutende Fortschritte gemacht hat. Lässt man sie aber die gehörige Zeit auf einander einwirken, so erfolgt die Umsetzung und man bekommt $2\dot{K}\ddot{R}$ von $\dot{K}\ddot{R}^2$.

Stellen wir uns nun vor, dass $\ddot{R}$ nicht flüchtig sei, so muss, wenn $\dot{H}\ddot{R}$ bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt wird, die Tension des Wassers grösser werden als die Verwandtschaft, es muss dann allmälig weggehen, bis $\dot{H}\ddot{R} + \ddot{R}$ zurückbleibt, worin sich die Lage der Atome allmälig verändert nach Bedarf, und am Ende geht auch die andere Hälfte des Wassers weg, und die Atome legen sich dann zu $\ddot{R}$ um. Hierbei ist es denkbar, dass chemische Verbindungen mit der Zeit gebildet und wieder zerstört werden, von z. B. $\ddot{R} + 3\dot{H}\ddot{R}$, $\ddot{R} + 2\dot{H}\ddot{R}$, $\dot{H}\ddot{R} + \ddot{R} + 2$, $+ 3$, $+ 4$, $+ 6$ u. s. w. $\ddot{R}$, bevor alles Wasser definitiv weg ist. Kommt nun Wasser zu $\ddot{R}$, so beginnt eine neue Umsetzung in umgekehrter Ordnung, es bilden sich allmälig kleine Portionen $\dot{H}\ddot{R}$, und am Ende, wenn so viele Atome Wasser hinzugekommen sind, als womit sich $\ddot{R}$ verbinden kann, $\dot{H}\ddot{R}$. Wird $\dot{H}\ddot{R}$ z. B. mit Kali versetzt, so bekommt man, so lange die Umsetzung $\dot{H}\ddot{R}$ nicht überschritten hat, sogleich $\dot{K}\ddot{R}^2$; um aber $\dot{K}\ddot{R}$ zu bilden, ist, wenn auch nicht so lange Zeit, als

Digitized by Google

zur Bildung von $\ddot{H}R$, doch wenigstens ein gewisser Zeitraum nöthig. Mehrere Verfasser schreiben dem Wasser hierbei eine specifische Wirkung zu, aber es ist klar, dass ein jedes flüssige, wenig starke, basische und flüchtige Oxyd ganz dasselbe thun würde. Dies ist in der Kürze die Geschichte von dem Verhalten der Weinsäure in einer gewissen erhöhten Temperatur, sie ist vermuthlich auf viele andere, nicht flüchtige, und weniger starke Säuren anwendbar.

Wird die Weinsäure, in der Quantität von einigen Grammen (mit grösseren Quantitäten glückt der Versuch, wegen der Schwierigkeit, die Einwirkung der Wärme durch die ganze Masse gleichförmig zu machen, weniger sicher), bis zu + 200° erhitzt, so dass sie schmilzt, und in dieser Temperatur eine Weile erhalten, wobei aber diese Temperatur nicht erhöht werden darf, so erhält man, noch ehe sich die Säure gefärbt hat, eine veränderte Weinsäure, die zerfliesslich ist, ganz andere Eigenschaften als die Weinsäure besitzt, und z. B. mit Kalkerde und Baryterde lösliche Salze giebt. Man löst die Säure in Wasser, sättigt sie so schnell als möglich mit kohlensaurer Baryterde oder kohlensaurer Kalkerde, wobei die noch unveränderte Weinsäure, $\dot{H}\ddot{T}$, mit der Erde ausgefällt wird, und das neue Salz aufgelöst bleibt, welches man mit Alkohol ausfällt und auswäscht, und darauf im luftleeren Raum trocknet. Das Barytsalz, in wenig Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, schnell filtrirt und im luftleeren Raum verdunstet, giebt die Säure, wiewohl alles schnell geschehen muss, wenn nicht die gewöhn-

Digitized by Google

liche Form der Weinsäure daraus wieder gebildet werden soll.

Die neue Säure nennt Fremy Acide tartralique. Sie entsteht auf die Weise, dass die Weinsäure $\frac{1}{4}$ von ihrem Wasser verliert und dann besteht aus $4C^4H^4O^5 + 3\bar{H}$, welche 3 Atome Wasser gegen Basen ausgetauscht werden.

Sie krystallisirt nicht, sondern bildet einen dicken zähen Syrup. In diesem Zustande kann sie aufbewahrt werden, aber in Wasser gelöst ist sie innerhalb 12 bis 24 Stunden in gewöhnliche Weinsäure verwandelt, und in noch viel kürzerer Zeit, wenn die Lösung erhitzt wird. Sie ist in Alkohol löslich. Ihre Salze sind darin unlöslich. Alkalien beschleunigen den Übergang in gewöhnliche Weinsäure mehr, als Wasser. Mit Bleioxyd bildet sie ein schwer lösliches Salz, welches erhalten wird, wenn man die frisch bereitete Lösung der Säure in salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd tropft, und das Salz schnell abgewaschen wird. Dauert das Auswaschen 12 Stunden, so hat man gewöhnliches weinsaures Kali auf dem Filtrum.

Fremy analysirte die wasserhaltige Säure, so wie auch die Säure in dem Bleisalz, und bestimmte die Quantität von Basis in den von Krystallwasser befreieten Salzen der Kalk- und Baryterde. Sie stimmten alle mit der Formel $3\dot{R} + 4C^4H^4O^5$; das Bleisalz ist wasserfrei und die beiden Erdsalze enthalten 3 Atome Krystallwasser.

Fremy betrachtet, vermuthlich mit allem Grunde, die Säure als eine Doppelsäure und ihre Salze als Doppelsalze, zusammengesetzt nach den

Digitized by Google

Formeln $= 3\dot{\bar{H}}C^4H^4O^5 + C^4H^4O^5$ oder $2\dot{\bar{H}}\ddot{\bar{T}} + \dot{\bar{H}}\ddot{\bar{T}}^2$ und $3\dot{R}C^4H^4O^5 + C^4H^4C^5$ oder $2\dot{R}\ddot{\bar{T}} + \dot{R}\ddot{\bar{T}}^2$.

Wird die vorhergehende Säure, nachdem sie einmal geschmolzen ist und sie sich durch die Verwandlung flüssig erhält, lange bei $+ 180^o$ erhalten, so geht noch mehr Wasser weg, bis der Rückstand $\dot{\bar{H}} + 2C^4H^4O^5$ ist. Er nennt sie nun *Acide tartrelique*, sie ist nämlich nun die Säure des letzten Gliedes der vorhergehenden Formeln für die Tartralsäure.

Diese Säure ist zerfliesslich, aber weniger wie die vorhergehende, ein wenig gefärbt, was jedoch eine Folge von zu lange fortgesetzter Erhitzung zu sein scheint. Sie krystallisirt nicht und löst sich leicht in Alkohol. Wird ihre Lösung in Wasser mit kohlensaurem Kalk oder Baryt gesättigt, so bildet sie lösliche Salze, welche durch Alkohol in syrupähnlicher Gestalt gefällt werden. Er hat die Salze mit Bleioxyd, Kalkerde und Baryterde analysirt. Ihre Formel ist $\dot{R} + 2C^4H^4O^5$. In Wasser gehen sowohl die Säure als auch ihre Salze ziemlich schnell in die vorhergehenden zurück und von diesen in die gewöhnlichen weinsauren, aber sie werden dann sauer.

Statt der von Fremy für diese Säuren gewählten Namen, wäre es wohl einfacher gewesen, sie durch Hinzufügung der Buchstaben a, b und c, gleichwie die Phosphorsäuren, zu bezeichnen; denn es sind offenbar nicht verschiedene Säuren, sondern dieselbe Säure in verschiedenen Modificationen, oder, vielleicht noch richtiger, ganz dieselben Salze, chemisch verbunden mit verschiedenen Atomen der wasserfreien Säure.

Digitized by Google

Fremy fügt hinzu, dass, wenn die Operation eher unterbrochen werde, als alle Säure wasserfrei geworden sei, und man sie dann in Wasser löse und sogleich mit Bleizucker fälle, Niederschläge erhalten würden, die viel mehr Säure enthielten, als der Zusammensetzung der tartrelsauren Salze entspreche. Hier bildet sich also das, was wir in dem angeführten theoretischen Beispiel mit $\dot{H}\ddot{R} + 2\ddot{R}$, $\dot{H}\ddot{R} + 3\ddot{R}$ u. s. w. ausdrückten.

Wasserfreie Weinsäure. Nachdem die vorhergehende Säure angefangen hat, bei + 180° gelb zu werden, fährt sie fort Wasser zu verlieren, bis sie wasserfrei geworden ist, aber sie wird dann zugleich gefärbt. Man kann sie jedoch ungefärbt bekommen, wenn man 15 bis 20 Grammen pulverisirter Weinsäure in einer Porcellanschale über einige wenige glühende Kohlen stellt. Die Masse schmilzt zuerst, durchläuft dann alle vorhergehenden Modificationen und bläht sich innerhalb 4 bis 5 Minuten zu einer porösen weissen Masse, die wasserfreie Weinsäure ist, auf. Diese Modification der Weinsäure ist es, welche bereits schon vor mehreren Jahren von **Braconnot** entdeckt wurde. Sie wird nun aus der Schale genommen und darauf eine kleine Weile im Wasserbade bei + 150° erhalten. Vor dieser letzten Operation wird sie mit Wasser geléeartig und schwierig auszuwaschen, nach derselben wird sie von Wasser nicht augenblicklich angegriffen, es zieht dieses nur ein wenig Tartrelsäure aus. Wenn das Wasser nicht mehr Lackmus röthet, wird sie zwischen trocknem Löschpapier ausgepresst und schnell im luftleeren Raume getrocknet.

Digitized by Google

Sie ist nun rein, schmeckt schwach säuerlich, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Lange in Wasser verwahrt, durchgeht sie alle die vorhergehenden Wasser-Verbindungs-Grade und endigt mit dem Übergang zu gewöhnlicher Weinsäure. Diese Veränderung wird durch Wärme und Alkalien beschleunigt.

Durch Schwefelsäure werden ebenfalls die beiden ersten der vorhergehenden Modificationen ohne Anwendung von Wärme hervorgebracht. Die wasserfreie Säure erhielt er aber durch Schwefelsäure nicht.

Fremy hat gefunden, dass die Traubensäure ganz dieselben Modificationen giebt, wie die Weinsäure, aber sie bedarf dazu einer etwas höheren Temperatur. Die Säuren, welche erhalten werden, ihre Salze und Zusammensetzung sind ganz gleich mit denen der Weinsäure, und was über die einen gilt, gilt auch genau von den anderen; aber dessen ungeachtet sind sie nicht dieselben, wie die von der Weinsäure, sondern sie sind Modificationen der Traubensäure, welche von ihnen in Wasser wiedergebildet wird. Hierdurch wird die Angabe widerlegt, welche in einem der vorhergehenden Jahresberichte angeführt wurde, dass nämlich die geschmolzene Traubensäure bei der Wiederauflösung in Wasser in Weinsäure verwandelt werden sollte. Traubensäure.

Man ist dem Verfasser dieser verdienstvollen Arbeit Dank schuldig für die grosse Sorgfalt, die er darauf verwandt, und für die Klarheit, womit er die Resultate dargestellt hat, so dass daraus eine theoretische Ansicht über die chemische Con-

Digitized by Google

stitution dieser, dem Ansehen nach sonderbaren Verbindungen gezogen werden konnte.

E. Simon *) hat gezeigt, dass die Krystalle der Weinsäure, selbst in Stückchen von der Grösse eines Stecknadelknopfs angewandt, durch Erhitzung elektrisch polarisch werden, oft viel stärker, als Turmaline. Die Krystalle der Traubensäure werden dagegen nicht elektrisch, wodurch die Krystalle von beiden Säuren sogleich von einander unterschieden werden können.

Aconitsäure. Buchner d. J. **) hat die natürliche Aconitsäure untersucht und die von Dahlström dafür gefundene Zusammensetzung, nämlich $C^4 H^2 O^3$ für die wasserfreie Säure und $C^4 H^2 O^3 + \dot{H}$ für die krystallisirte Säure, bestätigt. Dies ist die Zusammensetzung der Maleinsäure und der Paramaleinsäure. Es war also von Interesse zu wissen, ob die gleiche Zusammensetzung auch mit gleichen Eigenschaften mit irgend einer derselben verbunden sei. Folgende ist seine Vergleichung mit diesen.

Die Aconitsäure kann nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden, man bekommt sie nur in einer krystallisirten Rinde oder in Gestalt warzenähnlicher Zusammenhäufungen von kleinen Krystallen. Sie ist geruchlos, schmeckt angenehm und rein sauer, ist ungefärbt und in der Luft unveränderlich. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, auch löst sie sich in Alkohol und Aether. Bei der Verdunstung der Lösungen kriecht sie an den Wänden des Gefässes hoch hinauf. Sie un-

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 659.

**) Buchner's Repert. XIII. pag. 145.

terscheidet sich von der Paramaleinsäure durch die Schwerlöslichkeit dieser in Wasser, und von der Maleinsäure durch deren gleichzeitig sauren und hintennach ekelhaften Geschmack. Sie gleicht der Maleinsäure in der Neigung, an den Seiten des Gefässes hinauf zu schiessen, aber sie unterscheidet sich davon durch die Bestimmtheit der prismatischen Krystalle der Maleinsäure. Noch bestimmter unterscheidet sie sich von diesen Säuren durch ihr Verhalten bei der trocknen Destillation. Die beiden Maleinsäuren können ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung destillirt werden. Die Aconitsäure dagegen wird dabei zersetzt. Sie schmilzt bei + 140°, wird bräunlich und kocht bei + 160°. Dabei geht eine Flüssigkeit über, die sich beim Erkalten mit kleinen Krystallnadeln erfüllt, während eine braune, extractartige, bittere und in der Luft feucht werdende Masse zurückbleibt. Es ist wahrscheinlich, dass die überdestillirte Säure Brenzcitronensäure, und dass das bittere Extract mit dem der Citronensäure bei deren Erhitzung wie wir gesehen haben auch Aconitsäure gebildet wird, identisch ist.

Die Salze der Aconitsäure bestehen aus $\dot{R} + C^4H^2O^3$. Sie kann auch mit einigen Basen saure Salze bilden, die jedoch nicht krystallisiren, sondern zähe und durchsichtige Massen bilden. Dies ist der Fall mit den sauren Salzen der fixen Alkalien.

Aconitsaures Kali wird nur in Gestalt einer gummiähnlichen Masse erhalten, die an der Luft nicht leicht völlig austrocknet.

Das *Natronsalz* ist sehr leichtlöslich in Wasser und bildet eine krystallinische, körnige Rinde,

Digitized by Google

welche sich langsam absetzt und nur in sehr trockner Luft erhärtet.

Das *Ammoniaksalz* gleicht dem Kalisalz. Mit Überschuss von Säure bekommt man einen unregelmässigen Anschuss von angenehmem säuerlich salzigem Geschmack.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}a\,\frac{4}{2}\ddot{A}c + 2\dot{H}$, fällt in Gestalt einer geléeartigen Masse nieder, die nicht krystallinisch wird, ihr Krystallwasser bei + 110° verliert und dann + 200° erträgt ohne verändert zu werden. Dieses Salz ist auch ein Unterscheidungszeichen von der Maleinsäure, deren Barytsalz käsig niederfällt, in der Flüssigkeit aber bald krystallinisch wird, was mit dem citronensauren Salz nicht stattfindet.

Das *Kalksalz* ist etwas löslich in Wasser; es setzt sich aus einem Gemisch der Lösungen von aconitsaurem Kali und Chlorcalcium nach einer Weile in kleinen wasserklaren Prismen ab.

Die *Salze* der *Talkerde* und des *Zinkoxyds* werden nicht durch aconitsaures Alkali gefällt.

Eisenoxydsalze geben einen rothen Niederschlag, ähnlich dem bernsteinsauren Eisenoxyd.

Das *Bleioxydsalz* fällt farblos und flockig nieder; es wird nicht wie das maleinsaure, krystallinisch. Durch Kochen mit Wasser fällt es etwas zusammen, wird aber wenig aufgelöst. Es enthält 1 Atom Krystallwasser, das es bei + 140° verliert.

Das *Kupferoxydsalz* wird durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in der Säure erhalten, und schiesst während der Verdunstung der grünen Lösung in der Luft in ziemlich schwerlöslichen, unregelmässigen, blaugrünen Krystallen an.

Digitized by Google

Beim Kochen wird die Säure metamorphosirt, es fällt Kupferoxydul nieder und am Ende bleibt eine grüne Lösung von einem Kupfersalz mit einer anderen Säure übrig, die noch nicht untersucht ist.

Das *Quecksilberoxydulsalz* bildet einen weissen, feinkörnigen Niederschlag.

Das *Quecksilberoxydsalz* wird, durch doppelte Zersetzung mit dem Chlorid gebildet, wenig gefällt, aber es wird direct aus der Säure und dem Oxyd erhalten. Es ist weiss, pulverförmig und schwerlöslich in Wasser. Es verträgt das Kochen.

Das *Silbersalz* wird aus salpetersaurem Silberoxyd nicht durch die Säure, sondern nur durch ihre Salze gefällt. Es ist weiss, pulverförmig und bildet nicht glänzende Krystalle, wie das maleinsaure Silberoxyd. Es verträgt bis zu + 150°, darüber wird es zersetzt mit einer Art Explosion. Beim Kochen mit Wasser wird Silber reducirt und in der Lösung ein schwerlösliches Silberoxydsalz einer anderen Säure gebildet, die abgeschieden krystallisiren kann (Mesoxalsäure?). Dabei entwickelt sich nichts gasförmiges, und die neue Säure ist nicht Ameisensäure, Essigsäure oder Weinsäure. Buchner hat versprochen sie weiter zu untersuchen.

Künstliche Aconitsäure.

In meinem Lehrburch der Chemie habe ich eine Methode angeführt, die Aconitsäure künstlich aus Citronensäure durch Erhitzung hervorzubringen. Diese Methode liefert sehr wenig und ist mit einer sehr schwierigen Abscheidung bitterer extractähnlicher Substanz verbunden. Aus den Versuchen, welche ich S. 355 angeführt habe, geht eine neue Methode hervor, um diese Säure

Digitized by Google

hervorzubringen, bei der der ganze Gehalt an Citronensäure durch successive Operationen in Aconitsäure verwandelt werden kann. Sie besteht darin, dass man die Citronensäure mit Natron sättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, den Niederschlag in der Flüssigkeit bis zu + 60° erhitzt, das Silbersalz darauf in wasserfreiem Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt (ich bin überzeugt, dass dies auch mit Schwefelwasserstoff in Wasser gelingt, aber ich habe dies nicht versucht), den Alkohol abdestillirt, die Säure mit kohlensaurem Natron sättigt, das Salz zur Trockne verdunstet und mit Alkohol von 0,833 kocht, worin sich das aconitsaure Salz auflöst mit Zurücklassung des citronensauren Salzes, welches aufs Neue zur Hervorbringung von citronensaurem Silber angewandt wird. Nach Abdestillirung des Alkohols wird das aconitsaure Salz mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd gefällt und die Bleioxydverbindung durch Schwefelwasserstoff auf die gewöhnliche Weise zersetzt.

Zuckersäure (Scheele's künstliche Äpfelsäure).

Ich habe im letzten Jahresberichte S. 277 angeführt, dass Hess gezeigt habe, dass Scheele's künstliche Aepfelsäure nicht mit der Weinsäure gleich zusammengesetzt, sondern dass sie eine mit der Schleimsäure isomerische Säure sei, welche Hess *Zuckersäure* nannte. Thaulow*) hat in Liebig's Laboratorium die Versuche von Hess wiederholt und deren Richtigkeit bestätigt. Er fand das saure Kalisalz $= \dot{K}C^6H^8O^7 + \dot{H}C^6H^8O^7$, und das saure Ammoniaksalz $= \dot{N}H^4C^6H^8O^7 + \dot{H}C^6H^8O^7$. Es waren diese die einzigen, welche

*) Annal. der Pharmacie XXVII. pag. 113.

Digitized by Google

krystallisirt werden konnten. Wir werden weiter unten sehen, dass das Atom des Traubenzuckers $= C^6H^{12}O^5$ ist. Die Salpetersäure verwandelt den Rohrzucker in Traubenzucker, sie oxydirt in diesem 4 Atome Wasserstoff zu Wasser und giebt an dem Rückstand 2 Atome Sauerstoff ab.

Thaulow vermischte eine Lösung von dem sauren Kalisalz mit einem grossen Überschuss von essigsaurem Bleioxyd und verdunstete die Lösung, welche sich stark fällte, bis sie unter starker Entwickelung von Essigsäure so dick wie ein Brei wurde. Sie wurde nun mit Wasser angerührt, der körnige Niederschlag wohl ausgewaschen und bei $+ 100^0$ getrocknet. Bei der Analyse ergab er sich zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	9,990	12	10,133
Wasserstoff . . .	0,700	10	0,689
Sauerstoff	12,319	11	12,151
Bleioxyd	76,991	5	77,027.

Es scheint also hier, dass dieses Salz durch das Kochen metamorphosirt worden ist, wobei die Bestandtheile von 3 Atomen Wasser weggegangen sind und eine Verbindung von Bleioxyd mit wenigstens 2 neuen organischen Oxyden zurückgeblieben ist.

Aber so hat dies Thaulow nicht betrachtet. Er hält, gleichwie Liebig, das weggegangene Wasser für chemisch gebundenes Wasser, die richtige Zusammensetzung der Säure $= C^{12}H^{10}O^{11}$, und nimmt an, dass sie eine neue Klasse von Säuren ausmache, die mit nicht weniger als mit 5 Atomen Basis gesättigt werden können. Liebig stimmt in einer Note zu Thaulow's Abhandlung

Digitized by Google

diesem bei und fügt hinzu, dass dies deutlich erkläre, wie es mit der Isomerie bei vielen organischen Säuren zusammenhänge.

Bei dieser Untersuchung verliess man sich so sicher auf die berechnete Theorie, dass das Bleisalz nicht einmal bei einer etwas höheren Temperatur als + 100° auf einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser geprüft wurde, noch weniger wurde versucht, ob das Salz bei der Zersetzung die Zuckersäure wiedergab. Dieses hat Hess versucht; in einem Briefe hat er mir mitgetheilt, dass Schwefelwasserstoff in Wasser daraus einen sauren Körper abscheide, der ganz andere Eigenschaften habe, als die Zuckersäure, und vielleicht ein Gemisch von zweien sei.

Thaulow's Methode, die Zuckersäure zu bereiten, ist olgende: der Zucker wird mit Salpetersäure nach der gewöhnlichen Vorschrift behandelt, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt, filtrirt, in der Kälte mit Bleizuckerlösung gefällt, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung bis zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit Kalihydrat übersättigt und damit gekocht, wobei die Flüssigkeit braun wird und Humin absetzt; der Überschuss von Kali wird mit Essigsäure gesättigt, das Humin abfiltrirt und die Lösung wieder warm mit Bleizucker gefällt; die Wärme veranlasst, dass der Niederschlag schwerer wird und sich leicht auswaschen lässt. Das Bleisalz wird dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Chinasäure. Die Analysen der Chinasäure haben in Betreff ihres wahren Atomgewichts verschiedene Bedenklichkeiten übrig gelassen. Liebig hat sie in

seinem Laboratorio auf's Neue von Woskresensky *) analysiren lassen, welcher die krystallisirte Chinasäure zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	44,297	7	44,221
Wasserstoff . .	6,329	12	6,188
Sauerstoff . . .	49,374	6	49,591.

Diese Säure ist wasserhaltig und besteht aus $\dot{\text{H}} + C^7H^{10}O^5$.

Man kann damit kein neutrales Silbersalz hervorbringen, weil sie metamorphosirt und das Silber reducirt wird. Dagegen kann ein in Wasser lösliches Salz erhalten werden, wenn man kohlensaures Silberoxyd in der Chinasäure auflöst und die Lösung im Dunkeln unter der Luftpumpe zur Krystallisation verdunstet, wobei das Salz in weissen, warzenförmigen, gegen Licht empfindlichen Krystallen anschiesst. Dieses Salz gab bei der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	28,457	14	28,468
Wasserstoff . .	3,823	22	3,652
Sauerstoff . . .	29,394	11	29,000
Silberoxyd . .	38,326	1	38,880,

$= \dot{\text{Ag}}C^7H^{10}O^5 + \dot{\text{H}}C^7H^{10}O^5$. Es ist also Bichinat oder ein Doppelchinat von Silberoxyd und Wasser. Es reagirt nicht sauer.

Chinasaures Kupferoxyd ist ein schwerlösliches Salz, welches nach Liebig's Methode am besten rein erhalten wird, wenn man eine Lösung von chinasaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt. Der fast unvermeidliche Überschuss von dem

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 257.

Letzteren wird durch einige Tropfen Barytwasser ausgefällt, die grüne Lösung filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Salz auskrystallisirt.

Es enthält auf 2 Atome Salz 5 Atome Krystallwasser, von dem ein Theil unter Verwittern weggeht. Das getrocknete Salz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	33,008	7	33,584
Wasserstoff . .	3,940	10	3,917
Sauerstoff	31,931	5	31,388
Kupferoxyd . . .	31,121	1	31,111,

$= \dot{C}u\,C^7H^{10}O^5$. Diese Versuche haben also den Begriff von der Zusammensetzung der Chinasäure und ihrer Salze aufgeklärt.

Woskresensky hat jedoch nicht die hier gegebene einfache Auslegung der analytischen Resultate gewählt. Seine Ansichten, übereinstimmend mit denen seines Führers Liebig, beruhen auf folgenden Versuchen:

Metamorphosen der Chinasäure.

Wird eine kochendheisse Lösung von chinasaurem Bleioxyd mit einigen Tropfen Ammoniak vermischt, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher basisches chinasaures Bleioxyd ist und aus $2\dot{P}b + C^7H^{10}O^5$ besteht. Er muss schnell gewaschen werden, weil die Base leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht. Bei $+ 200^0$ verliert dies Salz Wasser und wird auf die Weise metamorphosirt, dass 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff von der Säure abgehen, so dass $2\dot{P}b\,C^7H^8O^4$ übrig bleibt. Anstatt die Säure in der neuen Verbindung darzustellen, hat er sich zu einer Theorie gewandt, nach wel-

eher die Chinasäure aus $C^{14} H^{16} O^{8}$ besteht und von 4 Atomen Wasser in der krystallisirten Säure und von 1 Atom Basis und 3 Atomen Wasser in ihren neutralen Salzen gesättigt wird.

Er fand ferner, dass, wenn die Chinasäure und ihre Salze mit Braunstein und Schwefelsäure vermischt, dann mit der Hälfte Wasser verdünnt und rasch destillirt werden (bei gelinder Wärme bläht sich die Masse auf und steigt leicht über), ein dicker Rauch in die Vorlage übergeht, der auf dem Glase in gelben Nadeln anschiesst. Nach beendigter Destillation spült man ihn heraus, befreit ihn durch Pressen zwischen Löschpapier von Wasser, und sublimirt ihn ein Paar Mal um, wobei er rein erhalten wird. Woskresensky nennt ihn *Chinoyl.* Dieser Name muss verworfen werden, da die Endigung *yl* ein Radical bedeutet und der neue Körper ein Oxyd ist, und dazu nicht das Oxyd des Radicals der Chinasäure. Besser wäre es gewesen, ihn, analog dem Aceton, *Chinon* zu nennen. Chinoyl. Chinon.

Dieser neue Körper hat folgende Eigenschaften: Er bildet goldgelbe, glänzende Krystalle, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 100° zu einem gelben Liquidum, verdunstet mit einem durchdringenden Geruch, welcher die Augen reizt. Er sublimirt unverändert, löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, in deren Lösung er schnell metamorphosirt wird und eine rothe Flüssigkeit bildet. Er vereinigt sich mit trocknem Chlor zu einer blassgelben Verbindung, die sich leicht verflüchtigen lässt, sich kaum in Wasser löst, sich mit Ammoniakgas verbindet und damit smaragdgrüne Krystalle bildet. Durch ver-

Digitized by Google

dünnte und concentrirte Schwefelsäure wird er in einen braunen Körper verwandelt; dasselbe geschieht auch durch Alkalien und durch Ammoniak, welche sich mit dem braunen Körper zu löslichen Verbindungen vereinigen, aus denen durch Säuren der braune Körper gefällt werden kann. Das Chinon wird von Salpetersäure und Salzsäure mit grüner Farbe aufgelöst. Es giebt in den neutralen Salzen von Blei, Kupfer und Silber keine Niederschläge. Aber mit basischem essigsaurem Blei bildet es einen blassgelben Niederschlag. Das Chinon wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	67,236	3	67,090
Wasserstoff . .	3,727	2	3,651
Sauerstoff . . .	29,037	1	29,259.

Benzoëschwefelsäure.

Bekanntlich hat Mitscherlich eine saure Verbindung der Schwefelsäure mit Benzoësäure (Jahresb. 1836, S. 271) entdeckt, die nach seiner Analyse aus 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Benzoësäure besteht. Auf Veranlassung von Liebig sind die Verbindungen dieser Säure mit Basen von Fehling*) untersucht worden. Derselbe ist zu dem Resultat gekommen, dass diese Säure weder Schwefelsäure noch Benzoësäure enthält, sondern Unterschwefelsäure und ein neues organisches Oxyd $= C^{14}H^{8}O^{3}$, dadurch entstanden, dass 2 Atome Wasserstoff aus der Benzoësäure sich mit 1 Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Wasser verbunden haben, wodurch die Verbindung $C^{14}H^{8}O^{3} + \ddot{\dot{S}}\dot{H}$ entstanden ist.

Mitscherlich hat nicht die neutralen Ver-

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 322.

bindungen dieser Säure analysirt, sondern nur ein saures Salz davon mit Baryterde, und da saure Salze gewöhnlich Doppelsalze von Base und Wasser sind, so musste **Mitscherlich's** Analyse übereinstimmend mit seiner Ansicht von der Zusammensetzung der Säure ausfallen, weil zufolge dieser der Wasserstoff des basischen Wassers der Benzoësäure und der Sauerstoff der Schwefelsäure angehört, daher fand auch **Fehling** das procentische Resultat seiner Analyse richtig. Es blieb nun übrig, **Mitscherlich's** Ansicht auf zweierlei Weise zu prüfen.

1. Durch Zusammenschmelzen des benzoëschwefelsauren Kali's mit Kalihydrat zur Zerstörung des organischen Oxyds, worauf die in Wasser aufgelöste Salzmasse mit Schwefelsäure reichlich schweflige Säure entwickelte. Die Säure kann also als Unterschwefelsäure enthaltend betrachtet werden.

2. Durch Analyse der wasserfreien neutralen Salze dieser Säure, in welchen das basische Wasseratom des sauren Salzes durch 1 Atom von der Base ersetzt ist.

Das *neutrale Barytsalz* wird durch Digestion des sauren Salzes mit kohlensaurer Baryterde erhalten. Es ist leichtlöslich in Wasser und setzt sich schwierig in regelmässigen Krystallen daraus ab, sondern meistens als eine krystallinische Rinde. Es verträgt eine ausserordentlich hohe Temperatur, bevor es anfängt zersetzt zu werden.

Das *neutrale Bleisalz* wird auf ähnliche Weise dargestellt. Es ist in kochendem Wasser um so viel leichtlöslicher als in kaltem Wasser, dass eine im Kochen gesättigte Lösung beim Erkalten erstarrt. Aus einer etwas verdünnten Auflösung

Digitized by Google

schiesst es beim Erkalten in Gestalt von Strahlen an, die von einem gemeinschaftlichen Centro ausgehen. Diese Krystalle enthalten 4 Atome Wasser.

Das *neutrale Silbersalz*, auf gleiche Weise bereitet, ist leichtlöslich und krystallisirt beim Verdunsten in kleinen, gelblichen Krystallen, die beim Trocknen (die Temperatur ist nicht angegeben) 2 Atome Wasser verlieren. Diese drei Salze wurden analysirt; ich führe als Beispiel nur die Analyse des Silbersalzes an, mit der die der beiden anderen vollkommen übereinstimmte.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Unterschwefelsäure	17,215	1	17,267
Kohlenstoff	20,776	14	20,478
Wasserstoff	1,014	8	0,955
Sauerstoff	5,604	3	5,742
Silberoxyd	55,391	2	55,548.

Hieraus folgt also, dass diese Säure entweder eine Verbindung von 1 Atom Unterschwefelsäure und 1 Atom einer neuen, im isolirten Zustande noch unbekannten Säure $= C^{14}H^8O^3$ ist, oder dass sie, was in Betreff ihrer Sättigungscapacität noch wahrscheinlicher ist, aus $C^{14}H^8O^2 + 2\dot{\ddot{S}}\dot{H}$ besteht, worin das Wasser gegen andere Basen vertauscht wird, und dessen neutrale Salze aus 1 Atom $C^{14}H^8O^2$ und 2 Atomen schwefelsaurem Salz bestehen. Sie muss einen anderen passenderen Namen erhalten.

Pectinsäure. Regnault*) hat die Pectinsäure und verschiedene ihrer Salze analysirt. Seine Resultate weichen von denen von Mulder (Jahresb. 1839 S. 282) ab. Er fand:

---

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 270.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	43,577	11	43,61
Wasserstoff . .	4,423	14	4,53
Sauerstoff . . .	52,000	10	51,86.

Das Silbersalz gab 58,98 bis 63 Procent Silberoxyd, während es nach dieser Zusammensetzung der Säure nur 56,971 Procent davon hätte enthalten müssen.

Er hat auch mit fast gleichen Resultaten das pectinsaure Bleioxyd und Kupferoxyd untersucht.

Hierdurch veranlasst hat Mulder*) seine Versuche wiederholt und erklärt, dass der Unterschied darin seinen Grund habe, dass Regnault's pectinsauren Salze für die Analyse bei + 150° getrocknet seien, einer Temperatur, die die Zusammensetzung derselben verändert habe. Mulder hat sie bei + 120°, höchstens bei + 130° getrocknet. Das pectinsaure Kupferoxyd behält beim Trocknen bei + 130° noch seine grüne Farbe, aber bei + 150° wird es röthlich. Bei den neu angestellten Analysen bekam er niemals weniger als 4,95 Procent Wasserstoff und den Kohlenstoffgehalt vielmehr ein wenig die theoretische Menge überwiegend, nach seiner Formel $C^6H^8O^5$, welche 45,47 Procent giebt.

Die Zusammensetzung und chemische Constitution der Pflanzenbasen gehören zu den schwierigsten Problemen der Pflanzenchemie, die sich der Auflösung wohl nähern, aber noch nicht genügend gelöst sind. Den ersten klareren Blick in die Zusammensetzung dieser Körper hat Liebig gethan, als er zeigte, dass ihre Sättigungscapacität nicht, wie bei den oxydirten Basen, auf den

*) Bull. des Sc. Phys. et nat. en Neerlande. I. pag. 133.

Digitized by Google

Sauerstoffgehalt derselben beruht, sondern auf deren Stickstoffgehalt, und dass die Pflanzenbase für jedes darin enthaltene Doppelatom Stickstoff 1 Atom Säure sättigt. Dieser Umstand liess sie sogleich aus der Categorie der Sauerstoffbasen scheiden. Er zeigte zugleich, dass in ihren Sauerstoffsalzen 1 Atom Wasser gebunden wird, welches aber, zusammengelegt mit dem Stickstoffgehalt, mit der grössten Wahrscheinlichkeit darlegte, dass sie Ammoniak als Ursache ihrer basischen Eigenschaften enthalten. Liebig bemühete sich jedoch Versuche aufzufinden, welche zum Zweck hatten zu beweisen, dass in diesen Basen kein Ammoniak enthalten sei, was jedoch nicht besser glückte, als z. B. die Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure in deren sauren Verbindungen mit organischen Oxyden darzuthun, bevor die letzteren zerstört werden; Liebig nahm darauf die Idee über die Wesentlichkeit des Wassers in den Sauerstoffsalzen der Pflanzenbasen zurück und gab an, dass schwefelsaures Strychnin wasserfrei erhalten werden könne. In der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. VI. S. 269, habe ich als die wahrscheinlichste Ansicht von der Constitution dieser Basen darzulegen gesucht, dass sie Verbindungen von organischen Oxyden mit Ammoniak sind, und dass es ihr Ammoniakgehalt ist, welcher ihre Verbindbarkeit mit Säuren bedingt. Neue Versuche von Regnault*) scheinen dieser Ansicht günstig zu sein. Regnault hat 7 Pflanzenbasen analysirt, nämlich Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Morphin, Codeïn und Narkotin.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 113.

Digitized by Google

Diese Analysen sind gemacht 1) mit den bei $+130^0$ getrockneten Pflanzenbasen, 2) mit ihrer Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und zuweilen auch mit Jodwasserstoffsäure, und 3) mit ihren Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Jodsäure, Oxalsäure und Essigsäure.

Um eine solche Arbeit zur Beurtheilung richtig darzustellen, wäre es nöthig, die Einzelheiten der Analysen anzuführen, was aber meinen Jahresbericht bedeutend verlängern würde. In dieser Beziehung muss ich also auf die Abhandlung verweisen und ich will hier nur das Allgemeine der Resultate anführen. Die Analysirmethode ist nicht angegeben. Er setzt diese also als die gewöhnliche voraus. Inzwischen hätte der Leser doch gerne sicher zu wissen gewünscht, ob z. B. der Stickstoffgehalt nach Liebig's oder nach Dumas's Methode bestimmt worden ist; am wahrscheinlichsten ist er nach des Letzteren Methode bestimmt.

Liebig's Methode, das Atomgewicht der Pflanzenbasen durch das Gewicht von dem bei $+100^0$ absorbirten trocknen Salzsäuregas zu bestimmen, fand er aus dem Grunde nicht zum Zweck führend, weil die dabei sich bildende Verbindung meistens einen Überschuss von Säure enthält, sich nicht leicht auf einen fixen Punkt bringen lässt und in Wasser zu einem sauren und oft dunkel gefärbten Liquidum auflöst. In den Fällen, wo dies stattfindet, hat er es daher vorgezogen, die krystallisirte Verbindung auf nassem Wege darzustellen, sie bei $+140^0$ zu trocknen, ihren Chlor- oder Jod-Gehalt durch Fällung mit salpetersaurem Silber zu bestimmen und darauf sie durch Verbrennung in Betreff ihrer übrigen elementären

Bestandtheile zu analysiren. Die Salze mit Sauerstoffsäuren hat er auf gleiche Weise behandelt. Sie sind bei einer Temperatur zwischen + 120° und + 140°, meistens bei + 130° getrocknet worden. Das allgemeine Resultat von diesen Salzanalysen ist ohne Ausnahme gewesen, dass die Menge von einer Pflanzenbase, welche sich mit einem Doppelatom von einem Salzbilder verbindet, 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als dieselbe Quantität der isolirten Base, und dass, für jedes Atom Sauerstoffsäure, das sich mit einer Pflanzenbase verbindet, diese Menge von Base 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff mehr als die Base allein enthält. Die Analysen der isolirten Pflanzenbasen weichen von Liebig's Analysen derselben Pflanzenbasen, wenn auch nicht viel, doch um so viel ab, dass sie in mehreren Fällen zu einer etwas verschiedenen relativen Atomzahl führen, und dadurch, dass Regnault die Atomgewichte nicht nach dem absorbirten Salzsäuregas bestimmte, sondern aus den auf nassem Wege krystallisirten Verbindungen, weichen mehrere von den auf diese Weise gefundenen Atomgewichten der Pflanzenbasen von denen von Liebig bedeutend ab.

Noch ein anderes Resultat, welches wesentlich von dem von Liebig abweicht, ist, dass bei 4 von diesen Pflanzenbasen, nämlich Chinin, Cinchonin, Strychnin und Brucin, jedes Atom derselben doppelt so viel Stickstoff enthält, als es nach der Sättigungscapacität enthalten dürfte.

Ich werde nun die Resultate seiner Analysen in einer Tabelle aufstellen und darin das berechnete Resultat neben dem gefundenen, welches am nächsten damit übereinstimmt, aufnehmen.

Digitized by Google

	Chinin.		Cinchonin.		Strychnin.		Brucin.		Morphin.		Codeïn.		Narkotin.	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
Kohlenstoff . .	74,32	74,37	77,93	78,18	75,67	75,73	70,60	70,39	72,41	72,28	74,32	74,27	65,30	65,60
Wasserstoff . .	7,50	7,30	7,48	7,66	6,89	6,48	6,67	6,50	6,84	6,74	7,19	6,93	5,99	5,60
Stickstoff . . .	8,55	8,60	9,28	9,05	8,35	8,35	7,05	7,08	5,01	4,80	4,89	4,92	3,52	3,45
Sauerstoff . . .	10,63	9,75	5,06	5,11	9,09	9,44	15,68	16,03	15,74	16,18	13,60	13,88	25,11	25,35
Formel	$C^{40} H^{48} N^{4} O^{4}$		$C^{40} H^{48} N^{4} O^{2}$		$C^{42} H^{44} N^{4} O^{4}$		$C^{46} H^{52} N^{4} O^{8}$		$C^{35} H^{40} N^{2} O^{6}$		$C^{35} H^{40} N^{2} O^{5}$		$C^{44} H^{46} N^{2} O^{10}$	
Atomgewicht . .	4111,1		3911,1		4239,1		4994,7		3702,0		3601,9		5127,4	

Der Wassergehalt der krystallisirten Basen, welchen sie beim Trocknen bei + 130° oder darüber verloren, war:

	Auf 100 Th. wasserfreie Base	Atome
Chinin	14,10	6
Cinchonin . . .	0,00	0
Brucin	15,27	8
Morphin	5,73	2
Codeïn	0,00	0
Narkotin	0,00	0.

Über das Strychnin ist nichts angeführt, aber es will den Versuchen nach scheinen, dass seine Krystalle wasserfrei sind, wie dies auch ältere Versuche angeben.

Die von ihm untersuchten Salze enthielten folgende Menge von Krystallwasser:

	Atome	Auf 100 Th. wasserfreien Salzes
Chlorwasserstoffsaures Chinin .	3	6,89
Jodsaures Chinin	5	7,16
Schwefelsaures Chinin	7	14,26
Jodwasserstoffsaures Cinchonin	2	3,94
Schwefelsaures Cinchonin . .	2	4,74
Salpetersaures Cinchonin . .	2	4,57
Jodwasserstoffsaures Strychnin	4	6,29
Schwefelsaures Strychnin . .	7	13,94
Schwefelsaures Brucin	7	11,99
Salpetersaures Brucin	4	7,03.

Dieses Wasser ging etwas über + 100° weg. Die meisten wurden zwischen + 120° und + 140° getrocknet. Hierin ist jedoch nicht das constitutionelle Wasser mit inbegriffen, welches für jedes Atom Salz von einer Sauerstoffsäure 1 Atom

Digitized by Google

ausmacht. Das jodsaure Cinchonin, welches kein Krystallwasser enthält, brennt bei + 120° mit Heftigkeit ab.

Regnault hat diese Untersuchung in Liebig's Laboratorium angefangen, und dann auf eigne Hand fortgesetzt. Daher publicirte er sie zuerst in den von Liebig redigirten Annalen der Pharmacie*). Die Angaben in diesen sind nicht völlig gleich mit denen, welche nachher in die Annales de Chimie et de Physique gekommen sind, so z. B. giebt er wesentlich verschiedene Formeln für die folgenden Basen:

Chinin . .	$= C^{41}H^{50}N^{4}O^{4}$,	Atomgewicht =	4199,9,
Strychnin	$= C^{43}H^{46}N^{4}O^{4}$,	— —	4327,8,
Brucin . .	$= C^{48}H^{54}N^{4}O^{4}$,	— —	5160,1,

über welche Veränderungen Regnault nicht die geringste Auskunft in der französischen Abhandlung giebt, und er lässt den Leser rathen, zwischen neuen genaueren Versuchen und der Umarbeitung am Schreibtisch nach den gründlichen und kritischen Anmerkungen, womit Liebig**) seine deutsche Abhandlung begleitet hat, wodurch aber das Vertrauen zu den mitgetheilten Resultaten in bedeutendem Maasse beschränkt wird.

Liebig hat gezeigt, dass es noch eine andere Art giebt, die Atomgewichte dieser Basen zu bestimmen, als durch die Analyse ihrer Verbindungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welche darin besteht, dass man Doppelsalze dieser Basen mit Platinchlorid darstellt, welche im Ganzen sich so verhalten, als wären sie Verbindungen von Platinsalmiak mit dem organischen Oxyd der Pflan-

*) XXVI. pag. 10.

**) Annal. de Ch. et de Phys. XXVI. pag. 41.

Digitized by Google

zenbase. Sie bestehen aus 1 Atom von jedem Salz = RCl + Pt Cl^2. Sie sind schwerlöslich in Wasser, so dass sie in der Kälte gefällt werden. Freie Salzsäure hat auf ihre Zusammensetzung keinen Einfluss und zeigt dadurch, dass sie die neutralen Verbindungen der Pflanzenbasen sind, welche sich mit dem Platinchlorid verbunden haben. Sie können sowohl mit den schwefelsauren und salpetersauren als auch mit den salzsauren Salzen der Pflanzenbasen dargestellt werden, indem man sie mit Platinchlorid vermischt. Der Vorsicht wegen setzt man aber am besten ein wenig Salzsäure hinzu, um das Chlor, welches das Chlorid durch die doppelte Zersetzung verlieren kann, zu ersetzen. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird von kochendem Wasser bedeutend aufgelöst und schiesst daraus in Krystallen an, die zur Untersuchung angewandt werden. Diese Krystalle enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Werden sie bei einigen Graden über + 100° getrocknet und dann verbrannt, bis davon nur noch Platin übrig ist, so kann daraus das Atomgewicht der Base, durch Abziehen von 3 Äquivalenten Chlor und 1 Äquivalent Wasserstoff berechnet werden. Kleine Ungleichheiten in dem Resultat machen gewiss proportional grössere Verschiedenheiten in dem Atomgewicht der Base, aber ausserdem, dass die genaue Bestimmung des Platingehalts leichter ist und keine Auflösungen, Fällungen, Filtrirungen u. s. w. nöthig macht, wie die Bestimmung der Säurequantität, macht ein Fehler in der Bestimmung des Platingehalts einen 3 Mal geringeren Fehler, als ein Fehler in der Bestimmung der Säurequantität.

Digitized by Google

Liebig hat mit diesem Probestein Regnault's Genauigkeit untersucht. Für das Morphin und Codëin fand er die Versuche ganz richtig. Die Analyse der Platinsalze gab ganz dasselbe Atomgewicht, als was Regnault aus seinen Versuchen hergeleitet hat, und die Analysen dieser Basen, welche unter Liebig's Leitung von Gregory und Witt angestellt wurden, stimmten vollkommen mit der procentischen Zusammensetzung überein. Er bemerkt nur, dass das krystallisirte Codeïn nach den Versuchen von Gregory 5,65 Procent Wasser enthält.

Dagegen war das Verhalten der übrigen nicht dasselbe. Liebig fand, dass, wenn das salzsaure Chinin, welches von Regnault als neutrales analysirt worden ist, mit Platinchlorid vermischt wird, gleichzeitig ein gelber und ein weisser Niederschlag entsteht, die sich mischen, dass aber, wenn Salzsäure zugesetzt wird, sich nur der gelbe Niederschlag bildet. Danach will es scheinen, als werde in dem ersteren Salz das Platindoppelsalz mit Chinin vermischt gefällt aus dem Grunde, weil das Salz basisch ist, während dagegen der gelbe Niederschlag, beim Überschuss von Salzsäure ausgefällt, nach dem Auswaschen und Wiederauflösen in kochendem Wasser vollkommen neutral ist.

Dieses Salz liess bei 3 Versuchen 26,47, 26,58 und 27,6 Procent Platin zurück, wonach die Atomgewichte zu 2062, 2065 und 2073 ausfallen. Dies ist die Hälfte von dem in Regnault's französischer Abhandlung aufgenommenen Atomgewicht. Liebig bemerkt, dass die in Regnault's deutscher Abhandlung aufgenommene

Formel nicht halbirt werden könne, weil sie 41 Atome Kohlenstoff enthalte. In der mehrere Monate nachher herausgekommenen französischen Abhandlung hat Regnault sein Resultat nach Liebig's Bemerkung modificirt und aus der Formel des Chinins 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff weggenommen. Ob die Modificirung mit der Feder geschah oder nach einer Analyse, hat er nicht angeführt. Dagegen hat er sich Liebig's Atomgewicht, was doch entschieden zu sein scheint, nicht zur Richtschnur dienen lassen. Aber dadurch hat er auch das Pikante verloren zu zeigen, dass diese Basen ein Aequivalent Stickstoff mehr enthalten, als der Sättigungscapacität entspricht. Durch diese spätere Modificirung von Regnault wurde der Kohlenstoff und Wasserstoff in den beiden Chinabasen gleich gross, wofür man sie schon vorher gehalten hatte. Sein Atomgewicht des Cinchonins, welches das Gewicht von 2 Atomen umfasst, ist nach Liebig's Analyse des Cinchonin-Platinsalzes, welches 27,3 Procent Platin enthält, also nicht unrichtig. Aber daraus folgt auch, dass die vorher aus Liebigs Analysen hergeleiteten Formeln und Atomgewichte für diese Basen die eigentlich richtigen sind.

Liebig fand, dass das Narkotin-Platinsalz 14,508 bis 14,69 Procent Platin enthält, entsprechend den Zahlen 5780 und 5930 für das Atomgewicht des Narkotins. Hier hätte man wohl mehrere Versuche wünschen können, die sich weniger unterscheiden, um zu entscheiden, welche von den beiden ziemlich verschiedenen Zahlen der Wahrheit am nächsten liege. Danach berech-

Digitized by Google

net Liebig die Zusammensetzung des Narkotins aus der Analyse von ihm, von Pelletier und von Regnault auf folgende Weise:

	Liebig:	Pelletier:	Regnault		Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	65,00	65,16	64,91	65,02	48	64,99
Wasserstoff .	5,50	5,45	5,96	5,99	48	5,30
Stickstoff . .	2,57	4,31	3,46	3,46	2	3,11
Sauerstoff. .	25,93	25,08	25,25	26,04	15	26,66

Atomgewicht = 5645,43. Aber wie wenig man aus einer Analyse die relative Atomenanzahl bestimmen kann, wenn das Atomgewicht unsicher ist, ersieht man daraus, dass die folgende Zusammensetzung, welche mit dem gefundenen Atomgewicht besser übereinstimmt, auch gleich gut zu den Versuchen passt:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	49	65,02
Wasserstoff. .	54	5,87
Stickstoff . . .	2	3,07
Sauerstoff . .	15	26,04.

Atomgewicht = 5760,45.

Das Platindoppelsalz des Brucins liess als Mittelzahl von 2 Versuchen 16,16 Procent Platin zurück. Aber die Versuche, aus denen die Mittelzahl genommen ist, weichen mehr von einander ab, als sie bei Versuchen dieser Art abweichen dürften, nämlich 16,08 und 16,27 Procent Platin, und dies hat einen zu grossen Einfluss auf das Atomgewicht. Ist einer von den Versuchen richtig, so ist die Mittelzahl unrichtig. Bei Versuchen, wo die ganze Arbeit in Wägen, Verbrennen, und Wägen des Rückstandes besteht, ist $\frac{1}{5}$ Procent ein enormer Beobachtungsfehler. Inzwischen nähert sich die höhere von diesen

Zahlen sehr nahe der von **Regnault** in dem französischen Abdruck seiner Abhandlung angegebenen Zahl. **Liebig** berechnet das Atomgewicht des Brucins aus der Mittelzahl der Platinrückstände zu 5057, und macht daraus die Formel $C^{47}H^{54}N^{4}O^{8}$, welche auch mit **Regnault's** Analysen eben so nahe wie seine eigne Formel übereinstimmt, und das Atomgewicht 5083,47 giebt. Aber hier kann nur durch eine genauere Bestimmung des Platingehalts in dem Doppelsalz entschieden werden, welche von beiden Formeln die richtigere ist.

Das Strychnin-Doppelsalz gab bei 3 Analysen 17,678, 17,749 und 18,098 Procent Platin. Hier ist wieder ein Unterschied zwischen dem Maximum und Minimum von nahe $\frac{1}{2}$ Procent. **Liebig** hat daraus die Mittelzahl 17,82 gezogen, die jedoch um $\frac{1}{4}$ Procent von dem Minimum abweicht; richtiger wäre es wohl gewesen, sie aus den beiden Analysen, welche nahe um $\frac{7}{100}$ von 1 Procent übereinstimmen, zu ziehen. Nach dieser Mittelzahl von allen 3 Analysen wird das Atomgewicht des Strychnins = 4404,4. Darnach rectificirt er **Regnault's** Formel zu $C^{44}H^{46}N^{4}O^{4}$, mit dem Atomgewicht = 4404,25. Aber dies setzt in **Regnault's** Analysen einen Überschuss von $\frac{4}{10}$ Procent Stickstoff voraus. Vergleicht man **Regnault's** deutsche Formel mit der französischen, so sieht man, dass er die letztere nach dem Atomgewicht geändert hat, welches bei **Liebig's** Versuchen aus dem grössten Platingewicht folgt, und das Atomgewicht des Strychnins = 4215,8 giebt, was besser mit dem von ihm gefundenen Stickstoffgehalt übereinstimmt. Wer nun von beiden

Digitized by Google

das analytische Resultat am richtigsten corrigirt habe, kann nur durch wiederholte und mit grösseren Quantitäten Platinsalz angestellten Analysen, die erst in der vierten, oder besser fünften Zahl von einander abweichen dürfen, entschieden werden. Alle von Liebig mit den Platinsalzen angestellten Versuche sind in zu kleinem Maasstabe gemacht, die grösste Menge Strychninsalz betrug nicht mehr als 0,462 von 1 Gramm, und da die Differenz von einigen Milligrammen in dem Resultat eine Differenz von 100 und 200 in dem berechneten Atomgewicht veranlasst, so können Versuche mit kleinen Quantitäten mit Sicherheit nichts entscheiden.

Liebig hat nun den Weg gezeigt, wie man zu einer sicheren Kenntniss des Atomgewichts dieser Basen gelangen kann, es bleibt nur noch übrig, die Versuche in grösserem Maasstabe auszuführen, um constante Resultate zu erhalten; vielleicht gestatten die bereits vorhandenen Resultate der Analysen, um auf dem Wege der Ausgleichung zum Ziel zu kommen.

Ungeachtet die Resultate von Regnault's Arbeit über die Pflanzenbasen durch die oben entdeckte Correction an Zuverlässigkeit verloren haben, und zwar vorzüglich dadurch, dass sie nicht offen eingestanden ist, so scheinen sie doch zwei wichtige Punkte ausser aller Frage gesetzt zu haben, nämlich, dass in ihren Verbindungen mit Wasserstoffsäuren 2 Atome Wasserstoff aus der Säure in die Verbindung eingehen, eine allerdings früher nicht unbekannte Sache; und dass sie in ihren Salzen mit Sauerstoffsäuren für jedes Atom Säure 1 Atom Wasser aufnehmen, eine Ent-

Digitized by Google

deckung, die zwar schon vor ihm von Liebig gemacht worden war, aber deren Werth sich verminderte, als Liebig angab, dass dies nicht für das schwefelsaure Strychnin gelte. Diese Verhältnisse deuten offenbar auf die Richtigkeit der Ansichten, unter welchen ich in der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuchs die basische Natur derselben, als von Ammoniak herrührend, dargestellt habe. Fügt man noch hinzu, dass die Doppelsalze mit Platinchlorid durch ihre Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften sich so deutlich als Verbindungen von organischen Stoffen mit Platinsalmiak zeigen, so scheint mir diese Ansicht so bestätigt zu sein, wie sie es bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse werden kann. Liebig hat zur Abscheidung des Ammoniaks dadurch einen Anfang gemacht, dass er zeigte, dass das Thebaïn durch trocknes salzsaures Gas (aber nicht durch Salzsäure auf nassem Wege) augenblicklich in Salmiak zersetzt wird unter Abscheidung des organischen Körpers in Gestalt einer harzähnlichen, nicht mehr basischen, aber im Übrigen nicht untersuchten Substanz (Vgl. Jahresb. 1838 S. 264).

Es bleibt dann noch übrig, zu versuchen, künftig zur Kenntniss der verschiedenen organischen Körper zu gelangen, welche mit Ammoniak solche Verbindungen eingehen können, dass sie in dessen Salze mitfolgen.

Ziehen wir sie nun in Betrachtung, so zeigt sich, dass sie in den Chinabasen dasselbe Radical haben, $C^{20}H^{18}$, verbunden mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff, und damit Cinchonin, Chinin, und Aricin bilden. In dem Morphin und Codeïn

Digitized by Google

haben wir wieder dasselbe organische Radical $= C^{35} H^{40}$ mit 5 und 6 Atomen Sauerstoff. Wenn das Narkotin dasselbe Radical mit derselben oder einer anderen Anzahl von Sauerstoffatomen enthält, so müsste es auch noch ein organisches Oxyd mehr enthalten; ausserdem ist es aus dem grossen Sauerstoffgehalt klar, dass nicht ein, sondern mehrere Atome vom organischen Oxyd sich mit dem Ammoniak-Atom verbunden haben.

In Betreff des Strychnins und Brucins, welche doppelt so viel Stickstoff enthalten, als ihrem Sättigungs-Vermögen für Säuren entspricht, so kann es sich damit auf mehrfache Weise verhalten:

1. Dass, zufolge Liebig's Vermuthung, die hier untersuchten Salze 2 Atome von der Base enthalten, von denen nur das eine von der Säure gesättigt und das Salz also basisch ist, weil diese Basen von trocknem Salzsäuregas mehr einsaugen, als der Säure in dem untersuchten Doppelsalze entspricht. Liebig fügt hinzu, dass sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure, welche sonst keine saure Salze geben, Salze mit einer geringeren Quantität Base hervorbringen. In diesem Fall ist hier kein überschüssiger Stickstoffgehalt.

2. Dass der darin befindliche organische Körper das Oxyd eines ternären Radicals ist, und

3. Dass er eine Verbindung von dem Oxyd eines binären Radikals mit einem Amid ist. Ein Beispiel von einer solchen Verbindung von einer Basis mit einem Oxyd-Amid, das der Base in den Salzen mitfolgt, haben wir in Dumas's Urethan, welches eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit Kohlenoxyd-Amid ist, oder gerade derselbe Körper, welcher sich, wie Regnault

gezeigt hat, bei der Zersetzung des Chlorkohlenoxyds durch Ammoniak (S. 210) bildet. Ich muss jedoch erinnern, dass man mit der Annahme von Amiden zurückhaltend sein muss, weil es kaum irgend ein Oxyd mit ternärem Radical giebt, das nicht nach der Rechnung als ein Amid betrachtet werden könnte, und es möglich ist, dass von organischen Oxyden keine Amide existiren, sondern dass sie alle durch Metamorphose entstandene Oxyde von ternären Radicalen sind. Seitdem man angefangen hat, die Ansicht von Amiden sogar so weit auszudehnen, dass man das Ammoniak als das Amid vom Wasserstoff betrachtet, sieht man ein, wie nothwendig es ist, diese Ansicht mit Verstand und Urtheil zu gebrauchen.

Wirkung des Chlors auf Pflanzenbasen.

Pelletier*) hat versucht, die Pflanzenbasen mit Chlor zu verbinden; er hat gefunden, dass sie dadurch zersetzt werden und andere nicht basische Körper hervorbringen. Die erste Einwirkung des Chlors auf eine in einer Flüssigkeit suspendirte Pflanzenbase besteht darin, dass sich auf Kosten des Wasserstoffs der Base Salzsäure bildet, mit der sich darauf ein anderer Theil der Basis verbindet und in der Flüssigkeit auflöst. Nachdem sich aber alles aufgelöst hat, fährt die Einwirkung des Chlors auf das aufgelöste Salz fort, und hört nicht eher auf, als bis die Pflanzenbase ganz zerstört ist. Die Producte der zerstörten Pflanzenbase sind im Anfange in der Flüssigkeit löslich, wenn aber die Flüssigkeit gesättigt worden ist, so fallen sie allmälig nieder. Strychnin macht hiervon eine Ausnahme, indem

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 180.

Digitized by Google

das Product seiner Zerstörung in der Flüssigkeit unlöslich ist und sogleich niederfällt. Zu dem Versuch wendet man daher am besten ein Strychninsalz in einer grossen Menge von Wasser aufgelöst an. Bei den ersten Blasen von Chlorgas, die in die Lösung einströmen, sieht man sie sich mit einer weissen Substanz umkleiden, die sich in der Flüssigkeit vertheilt und dieselbe trübt. Wenn das Chlor keinen Niederschlag mehr bewirkt, wird das Abgesetzte abfiltrirt, wohl ausgewaschen, erst mit kaltem und dann mit kochendem Wasser, getrocknet, in Äther aufgelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, bei der es in dünnen Tafeln anschiesst. Es ist farblos, schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, woraus es sich in feinen Nadeln absetzt, eben so in Äther. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wiewohl es in verdünnten Säuren ein wenig löslicher ist, als in Wasser. Es ist nicht flüchtig und verkohlt bei $+ 150^{0}$ mit Entwickelung von Salzsäure. Es besteht aus:

Kohlenstoff . . .	50,16
Wasserstoff . . .	4,74
Stickstoff	5,19
Sauerstoff	15,41
Chlor	24,50.

Aus dieser Analyse kann man nicht mehr schliessen, als dass es eine Verbindung von dem Chlorid eines organischen Radicals mit dessen Oxyd ist. Pelletier hat sie zu $C^{22}H^{20}N^{2}O^{5}Cl^{4}$ berechnet. Dies stimmt nicht ganz wohl mit den procentischen Zahlen. Diese Reaction des Chlors führt er als anwendbar an, um bei medicolegalen Untersuchungen Strychnin zu entdecken, da ausser

Leim und Eiweiss keine andere organische Stoffe durch Chlor gefällt werden sollen und die Niederschläge von jenen nicht in Alkohol und Äther löslich sind. Marchand *) hat gefunden, dass trocknes Chlorgas nicht auf trocknes Strychnin wirkt, aber dass die Fällung deutlich bemerkbar ist, wenn 1 Theil essigsaures Strychnin in 800 Theilen Wasser gelöst ist.

Eine Lösung von einem *Brucinsalz* wird nicht durch Chlor getrübt, aber gelb, brandgelb, hochroth und blutroth gefärbt, worauf sie durch dieselben Farbentöne wieder zu gelb übergeht. Ist Strychnin durch Brucin verunreinigt, so wird dies durch die Färbung bis in Roth entdeckt. Am Ende werden gelbe Flocken gefällt, was sich durch Neutralisation mit Ammoniak noch vermehrt. Etwas Krystallinisches konnte nicht daraus erhalten werden. Dieses ungleiche Verhalten zwischen Brucin und Strychnin beweist, dass das in beiden enthaltene organische Oxyd verschieden ist. Man könnte sonst vermuthen, dass das Brucin dasselbe enthalte wie das Strychnin, begleitet von noch einem anderen.

Cinchonin und Chinin verhalten sich zu Chlor in Wasser fast gleich, aber das Cinchonin wird schwieriger zersetzt. Die Flüssigkeit wird gelb, rosenroth, violettroth, setzt eine rothe harzähnliche Substanz ab, und am Ende bekommt die Flüssigkeit einen Stich ins Grüne. Die harzartige Substanz ist aus beiden gleich und wird in der Luft braun, hart und leicht pulverisirbar.

Morphin wird von Chlor in Wasser erst orange-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 191.

Digitized by Google

gelb und bildet darauf eine blutrothe Flüssigkeit, die durch mehr Chlor wieder gelb wird und eine gelbe Substanz absetzt, die in Alkohol nur theilweise löslich ist.

Narkotin wird erst fleischroth und darauf dunkelroth; dann ist es vollkommen aufgelöst. Darauf fängt eine braune Substanz an niederzufallen, welche eine grünliche Flüssigkeit übrig lässt. Der braune Niederschlag wird beim Waschen ebenfalls grün und das Waschwasser sauer. Ammoniak fällt aus der grünen Flüssigkeit eine schön grüne harzähnliche Substanz.

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass dieses ein Weg ist, um zur Isolirung des organischen Oxyds in diesen Basen zu gelangen, sobald man den Salzbilder nicht in concentrirter Gestalt und in nicht grösserer Menge anwendet, als höchstens zur Zerstörung des Ammoniaks in einem Theil der Base nöthig ist, um mit dem anderen Theil ein salzsaures Salz zu bilden. Von dieser Seite bekommen diese Versuche ein höheres Interesse. Bei den erwähnten Versuchen wurde nicht nur bezweckt, das Ammoniak zu zersetzen, sondern auch die Einwirkung von überschüssigem Chlor auf das abgeschiedene Oxyd zu vollenden, wodurch das Resultat ohne besonderes Interesse wird, so lange das Oxyd in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung unbekannt ist.

Brandes*) und Leber haben die Producte der Metamorphose des Chinins durch Chlor genauer untersucht und auf folgende Weise 3 ver-

*) Archiv der Pharmacie XIII. pag. 65 und XV. pag. 259, und daraus in Pharmac. Centralblatt 1838. p. 103 und 875.

Digitized by Google

schiedene Körper isolirt: 200 Gran schwefelsauren Chinins werden in 80 Unzen frisch bereiteten Chlorwassers aufgelöst, damit wohl umgeschüttelt, und darauf sogleich mit 10 Unzen kaustischen Ammoniaks (das specif. Gewicht ist nicht angegeben) vermischt. Der dann in der schön grünen Flüssigkeit entstandene grüne Niederschlag wird abfiltrirt. Wir kommen auf die Flüssigkeit wieder zurück.

Thalleiochin. Der gefällte grüne Körper wird wohl ausgewaschen und getrocknet. Er wiegt 58 bis 60 Gran. Er ist *Thalleiochin* (von *θαλλειν* grünen, und China) genannt worden. Er ist ein grünes, körniges Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem. Er löst sich leicht und mit grüner Farbe in Alkohol. In Äther ist er unlöslich. Von verdünnten Säuren wird er aufgelöst. Durch Verbindung mit Säure wird er intensiv rothbraun, aber dies ist die Farbe des Salzes und das Thalleiochin wird daraus durch Ammoniak und kohlensaures Alkali im Allgemeinen unverändert abgeschieden. Seine Verbindungen mit Säuren krystallisiren nicht, sondern sie hinterlassen nach der Verdunstung einen amorphen, rothbraunen Rückstand, welcher bitter schmeckt nicht unähnlich dem Chinin. Bei der trocknen Destillation giebt er eine ammoniakalische Flüssigkeit, welche keine Spur von Chlor enthält. Sie analysirten ihn und fanden ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	59,589	15	58,641
Wasserstoff . .	6,718	20	6,409
Stickstoff . . .	9,200	2	9,086
Sauerstoff . . .	24,493	5	25,864.

Digitized by Google

Atomgewicht = 1948,35. Welchen Werth diese Analyse hat, ist nicht zu entscheiden, indem kein Atomgewicht bestimmt worden ist und das hier gegebene nur auf den Zahlen beruht, welche am besten zu der Analyse passen, worin ein Procent Abweichung in dem Kohlenstoffgehalt von der Formel gewiss ein etwas grösser Beobachtungsfehler ist.

Die grüne Flüssigkeit, woraus das Thalleiochin gefällt worden ist, absorbirt aus der Luft Sauerstoff und verändert beim Verdunsten ihre Farbe, wird rothbraun und lässt einen dunkelbraunen Rückstand zurück. Wird dieser mit Wasser ausgekocht, so bleibt eine schwarze Substanz zurück, die sie *Melanochin* (von $\mu\varepsilon\lambda\alpha\varsigma$, schwarz) nennen. Die Lösung ist rothbraun; sie wird aufs Neue eingetrocknet, wobei ein hell rothbrauner Rückstand bleibt, aus dem kochender wasserfreier Alkohol eine rothe Substanz auflöst, mit Zurücklassung von Salmiak. Nach Abdestillirung des Alkohols bleibt eine hell rothbraune Substanz zurück, welche sie *Rusiochin* ($\varrho o\upsilon\sigma\iota o\varsigma$, rothbraun) nennen.

Das Rusiochin hat folgende Eigenschaften: Es ist schön dunkelbraun, schmeckt bitter, chinaähnlich, ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol und um so schwerer, je stärker er ist. Es ist ein elektronegativer Körper, der, genau mit einem Alkali bis zur Sättigung verbunden, in den Erd- und Metall-Salzen rothbraune Fällungen giebt. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus: Rusiochin.

Kohlenstoff . . .	44,091
Wasserstoff	9,492

Digitized by Google

Stickstoff	6,420
Sauerstoff	39,997.

Gegen alle Regeln stellen sie dafür die Formel $C^{12}H^{30}N^{1\frac{1}{2}}O^{8}$ auf, mit 2037,182 Atomgewicht, welches durch keine andere Versuche bestimmt worden ist.

Das Melanochin ist ein schwarzbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, schmilzt nicht, riecht beim Verbrennen ammoniakalisch, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, verbindet sich aber mit Alkalien zu braunen, löslichen Verbindungen, die durch Säuren, so wie auch durch Kalk und Barytsalze gefällt werden. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . .	54,512
Wasserstoff . . .	5,873
Stickstoff	7,455
Sauerstoff	32,160,

wonach sie die Formel $C^{13}H^{18}N^{1\frac{1}{2}}O^{6}$ berechnen. Diese Körper gehören offenbar zu derselben Klasse von Körpern, wie Quellsäure und Quellsatzsäure, sie sind Säuren von einem ternären Radical, die wohl verdient hätten, dass bei der Analyse ihre Sättigungscapacität bestimmt worden wäre.

Sabadillin. Die im Jahresbericht 1835 S. 258 als neu entdeckt angeführte Pflanzenbase, welche Couërbe Sabadillin nannte, hat Eduard Simon *) für nichts anderes erkannt, als eine Doppelverbindung von Harz-Natron mit Harz-Veratrin. Wird sie in Wasser aufgelöst, mit ein wenig Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit darauf mit Ammoniak im Überschuss vermischt, so fällt reines Veratrin

*) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 403.

Digitized by Google

nieder. **Simon** führt als Stütze für diese Angabe die Erfahrung an, welche er bei der Bereitung von mehr als 30 Pfund Veratrin innerhalb 3 Jahren gemacht habe.

Döbereiner d. J.*) hat das Corydalin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus: Corydalin.

Kohlenstoff . . .	63,0444
Wasserstoff . . .	6,8344
Stickstoff	4,3220
Sauerstoff	25,7992.

Der Mangel an Material verhinderte die Bestimmung des Atomgewichts.

Wiggers**) hat in der Wurzel von Cissampelos Pareira eine neue Pflanzenbase entdeckt und sie *Cissampelin* genannt. Cissampelin. Die Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die braunen Decocte mit kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Aus dem getrockneten Niederschlage wird das Cissampelin mit Äther ausgezogen, aus dem es dann bei der Abdestillirung zurückbleibt. Darauf wird es in Essigsäure aufgelöst, mit Alkali gefällt und wohl ausgewaschen. Es ist eine starke Pflanzenbase, mit deren weiterer Untersuchung **Wiggers** noch beschäftigt ist.

Polex***) hat in der Wurzel von Chelidonium majus zwei krystallisirende, stickstoffhaltige und mit Säuren verbindbare Substanzen gefunden und Chelidonin und Pyrrhopin.

---

*) Archiv der Pharmac. XIII. pag. 64.

**) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 29.

***) Archiv der Pharmac. XVI. pag. 77.

Digitized by Google

sie *Chelidonin* und *Pyrrhopin* genannt. Der erstere Name ist von dem Namen der Pflanze, und der zweite von der Eigenschaft der Base, feuerrothe Salze zu bilden, abgeleitet. Die Wurzel der Pflanze wird ein Paar Mal mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abfiltrirt, mit Wasser vermischt und abdestillirt. Der Rückstand wird dann noch weiter verdunstet, von dem abgesetzten weichen und mit Fett vermischten Harz abgegossen, und aus der filtrirten Flüssigkeit die Basen mit kohlensaurem Natron gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird getrocknet und mit 84 procentigem Alkohol ausgekocht, der siedend filtrirt wird und aus der ersten Abkochung gewöhnlich Krystalle von Chelidonin absetzt. Wird der Alkohol weiter verdunstet, so giebt er beim Erkalten noch mehr Krystalle. Die Krystalle werden mit ein wenig Alkohol abgespült und dieser der Mutterlauge hinzugefügt, dann wieder in kochendem Alkohol aufgelöst und ein Paar Mal umkrystallisirt.

Aus der Mutterlauge, welche neben ein wenig Chelidonin das Pyrrhopin enthält, schiessen diese nun während der freiwilligen Verdunstung an. Das Pyrrhopin bildet warzenförmige Krystallgruppen von gelber Farbe, die sich vorzüglich an dem Rande herum absetzen, in Gestalt eines erhöhten Ringes. Man liesst die Krystalle von Chelidonin aus, löst das Pyrrhopin in kaltem Alkohol, und lässt es ein Paar Mal umkrystallisiren.

Das Chelidonin schiesst in farblosen Tafeln und Würfeln an. Es hat einen scharfen, aber nicht bitteren Geschmack. Es schmilzt leicht, riecht ammoniakalisch und verbrennt ohne Rückstand. Es löst sich schwierig in Alkohol und Äther. Die

Digitized by Google

Lösung reagirt alkalisch. In der Wärme wird es leicht von fetten und flüchtigen Ölen aufgelöst. Von concentrirten Säuren wird es zerstört, aber es verbindet sich damit, wenn sie verdünnt sind, zu Salzen, die farblose Krystalle bilden und sowohl scharf als auch bitter schmecken. Aus dem essigsauren Salz wird es durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt. Alkalien fällen es aus allen Salzen.

Das Pyrrhopin verliert die Farbe durch Umkrystallisirung. Es bildet kleine Prismen, mehrentheils warzenförmige Zusammenhäufungen von feinen Nadeln. Beim Trocknen wird es matt weiss und bisweilen zieht es sich ins Braune. Es schmilzt leicht und zersetzt sich mit starker Ammoniak-Entwickelung. Es löst sich schwierig in kaltem Alkohol und Äther, leichter beim Erwärmen, so wie auch in fetten und flüchtigen Ölen. Von Säuren wird es hoch zinnoberroth, aber die Salze sind schwerlöslich in kaltem Wasser, dagegen lösen sie sich in kochendem Wasser und schiessen daraus in hoch feuerrothen Krystallen von wenig bitterem aber äusserst brennendem Geschmack an. Diese Salze reagiren sauer. Sie werden nicht durch Gerbsäure gefällt. Durch Alkalien wird daraus das Pyrrhopin wieder weiss niedergeschlagen.

Nach Zeitungsartikeln hat Probst bei der Zusammenkunft der Naturforscher in Freiburg, im September 1837, eine Abhandlung vorgelesen über 2 in Chelidonium gefundene Basen, eine farblose und eine rothe, und sie *Chelidonin* und *Chelerythrin* genannt, welche ganz dieselben wie die obigen zu sein scheinen. Er hat ferner eine

Digitized by Google

neue krystallisirende Säure gefunden, die er *Chelidonsäure* nennt, und einen gelben Farbstoff, welchen er *Chelidoxanthin* genannt hat; aber nähere Nachrichten habe ich darüber noch nicht gesehen; sie dürften für den nächsten Jahresbericht erhalten werden.

Indifferente Pflanzenstoffe. Stärke.

Ich führte im letzten Jahresb. S. 326 an, dass Payen gefunden habe, dass das Stärkeblei, $\dot{P}b\,C^6 H^{10} O^5$, beim Erhitzen bis zu $+180^0$ 1 Atom Wasser auf 2 Atome Bleioxydsalz verliere, dabei gelb werde und sich in $\dot{P}b^2 + C^{12} H^{18} O^9$ verwandele, weshalb er glaubte, dass die Stärke nach dieser Formel zusammengesetzt sei und 2 Atome Basis sättige, ganz in Übereinstimmung mit Liebig's und Dumas's Theorie über die Metamorphose der citronensauren Salze. Ich führte auch an, dass Mulder gefunden habe, dass die Stärke dabei zersetzt werde.

Bei den Versuchen, welche ich zur Prüfung dieser Theorie anstellte, habe ich auch Payen's Angabe über die Stärke untersucht. Ich nahm dazu ein weisses Bleioxydamilat, bereitet nach Payen's Vorschrift, was sehr leicht geht, und wandte es nach dem Trocknen bei $+130^0$ an, wobei es sich vollkommen unverändert erhält. Es wird schon bei $+160^0$ gelb und dies nimmt bis zu $+180^0$, welcher Temperatur es von Payen ausgesetzt wurde, zu. Es ist dann schön citronengelb und riecht etwas brenzlich. Aber 6 Grammen hatten dabei nicht mehr als 0,0275 Gr. oder nur einen geringen Bruch von dem, was Payen gefunden hatte, verloren und waren einen grossen Theil nach in Bleioxyd-Dextrinat verändert. Die gelbe Farbe gehört nicht dem Bleisalz an (einige

Digitized by Google

basische wasserfreie Bleioxydsalze sind gelb), sondern sie rührt von einem Röstungsgrade der Stärke her. Mit einem Wort, das erhitzte Product enthielt Bleioxyd mit gerösteter Stärke, aus der die Stärke nicht unverändert wieder hergestellt werden kann. Die von Payen aus diesen Versuchen hergeleitete Formel für die Zusammensetzung der Stärke ist also unrichtig *).

Bekanntlich hat Braconnot (Jahresb. 1835 S. 325) ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Pflanzenstoffe, z. B. Stärke, Gummi, Sägespäne, Saponin, entdeckt, welches er Xyloïdin nannte. Es wird daraus durch höchst concentrirte Salpetersäure von 1,5 gebildet, ohne sichtbare Zersetzung der Säure, die den Pflanzenstoff auflöst, worauf Wasser aus dieser Lösung das Xyloïdin abscheidet. Pelouze **) hat über diese Substanz die Resultate einiger Versuche mitgetheilt, deren Einzelheiten er noch nicht vollständig publicirt hat. Vermischt man die Stärke Xyloïdin.

*) Payen (Comptes Rendus, 1839. 1 Sem. p. 533.) hat nach erhaltener Kenntniss dieser meiner Versuche erklärt, dass seine späteren Versuche darlegten, dass das Stärke-Bleioxyd schon bei + 130° dieses Wasseratom verloren habe, und dass also, wenn anders seine ersten Versuche in diesem Fall darin fehlerhaft gewesen seien, dass sie den Wassergehalt bei + 130° zu hoch angegeben hätten, doch seine Ansicht von der richtigen Zusammensetzung der Stärke fest stehe. Ich habe seitdem nicht Gelegenheit gehabt, darüber eine ausführlichere Untersuchung anzustellen, aber ich füge hinzu, dass, wenn auch die Stärke bei + 130° eine Metamorphose erleidet und durch Wasser wieder hergestellt wird, dies doch nicht mehr beweist, als was die Restitution der metamorphosirten citronensauren Salze beweist.

**) Comptes Rendus 1838. 2de Sem. p. 713.

Digitized by Google

mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht, so verschwindet nach einigen Augenblicken die Stärke ganz, und es entwickelt sich dabei kein Gas. Wird dann sogleich Wasser hinzugemischt, so fällt Xyloïdin nieder und die saure Flüssigkeit lässt nach dem Verdunsten für sich so gut wie keinen Rückstand zurück. Nach Pelouze's Untersuchung verliert die Stärke dabei 1 Atom Wasser und verwandelt sich in $C^6H^8O^4$, was die Zusammensetzung des Holzes ist, wodurch auch die direkte Hervorbringung des Xyloïdins aus Sägespänen erklärt wird, und das neue Product, die Holzmaterie, verbindet sich mit 1 Atom Salpetersäure. Dieses neue Product besteht also aus 1 Atom Holz oder Lignin und 1 Atom Salpetersäure $= C^6H^8O^4 + \ddot{N}$. Die Gegenwart von Salpetersäure bewirkt, dass dieser Körper so leicht bei erhöhter Temperatur zerstört wird, er entzündet sich bei $+ 180^0$ und verbrennt mit einer schwachen Deflagration. Braconnot erkannte den Gehalt an Salpetersäure nicht, vielleicht kann diese daraus abgeschieden werden; Liebig hat bereits vor Pelouze gezeigt, dass diese Säure darin enthalten ist. Werden Papierstreifen einen Augenblick in concentrirte Salpetersäure von 1,5 getaucht, so dass sie davon durchtränkt werden, wozu 2 bis 3 Minuten erforderlich sind, dann sogleich herausgezogen und in vielem Wasser abgespült, bis sie von aller freien Salpetersäure befreit worden, so sind sie ganz und gar in Xyloïdin verwandelt, und können dann als Zünder in der Feuerwerkerei angewandt werden. Das Papier besteht nämlich aus Lignin und verbindet sich direct mit der Säure.

Digitized by Google

Wird die Lösung der Stärke in Salpetersäure von 1,5, anstatt sie sogleich zu fällen, in einer verkorkten Flasche einige Zeit stehen gelassen, so sieht man die Säure sich allmälig durch salpetrige Säure färben, ohne dass sich im Übrigen ein Gas entwickelt, worauf um so weniger Xyloïdin daraus gefällt werden kann, je länger sie gestanden hat. Nach 48 Stunden ist kein Xyloïdin mehr darin enthalten. Dasselbe findet in einigen Minuten statt, wenn die Masse bis zum Kochen erhitzt wird. Wird diese Lösung nun abgedunstet, so lässt sie eine aus der Stärke neugebildete Säure zurück, in Gestalt einer weissen, festen, nicht krystallisirten, zerfliessenden Masse, die an Gewicht die angewandte Stärke übertrifft. Sie enthält keinen Stickstoff, ist anders zusammengesetzt wie die Zuckersäure, schwärzt sich beim gelinden Erhitzen und giebt dann einen sauren, dunklen Körper, der in Wasser löslich ist und sich durch Salpetersäure wieder in die frühere Säure verwandelt. Bei der Bildung dieser Säure entsteht weder Kohlensäure noch Oxalsäure, sie enthält also den ganzen Kohlenstoffgehalt der Stärke. Diese Säure wird durch kochende concentrirte Salpetersäure wenig zersetzt; lässt man sie aber in der Kälte lange damit zusammen stehen, so wird sie zerstört ohne Entwickelung von Kohlensäure, und es bildet sich Oxalsäure, die den ganzen Kohlenstoffgehalt der angewandten Stärke enthält.

Lassaigne*) hat einige Versuche mit Jodstärke angeführt. Wird eine blaue Auflösung Jodstärke.

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. IV. pag. 209.

Digitized by Google

davon an einem dunklen Ort 4 Jahre lang aufbewahrt, so erhält sie sich unverändert. Bei — 5° wird die Farbe dunkelblau, wobei die Flüssigkeit gefriert. Die Jodstärke scheidet sich dabei aus dem Wasser ab, so dass sie, wenn das Wasser aufthauet, darin aufgeschlämmt bleibt; in der Wärme löst sie sich aber wieder darin auf. Die Farbe der lange verwahrten Lösung wird bei — 12° bis 14° gelbbraun, sie geht aber bei — 10° schon wieder in Blau zurück. Die Farbe der frisch bereiteten verändert sich nicht.

Zucker. Peligot*) hat die Zusammensetzung der Zuckerarten einer neuen, sehr werthvollen Untersuchung unterworfen, aus welcher jedoch theoretische Resultate abgeleitet sind, die ich hier in der Kürze anführen will, zugleich mit den Beweggründen, welche mich veranlassen, seine factischen Resultate bei der Darstellung auf andere Weise, wie er zu erklären.

Peligot analysirte den Rohrzucker und fand dasselbe procentische Resultat, was wir schon längst kennen. Darauf analysirte er das Zucker-Bleioxyd und fand für diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung, wie ich bei meinen im Jahre 1813 angestellten Versuchen über die Zusammensetzung des Zuckers, nämlich $2\dot{P}b + C^{12}H^{20}O^{10}$ was zufolge dessen, was ich im letzten Jahresberichte S. 320 bemerkte, eigentlich 2 Atome ausdrückt und daher $\dot{P}b + C^{6}H^{10}O^{5}$ geschrieben werden muss. Darauf erhitzte er das Bleisalz bis zu + 170°, wobei er fand, dass von $2\dot{P}b + C^{12}H^{20}O^{10}$ 1 Atom Wasser weggehe und $2\dot{P}b + C^{12}H^{18}O^{9}$

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 113.

übrig bleibe. Daher nimmt er an, dass die Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd aus $2\dot{P}b+C^{12}H^{18}O^{9}+\dot{H}$ bestehe, und dass dieses Wasseratom bei $+170^{0}$ abgeschieden werde, woraus folgt, dass der Zucker, gleichwie Payen schon vorher von der Stärke angenommen hatte, aus $C^{12}H^{18}O^{9}$ bestehe, von welcher Zahl Peligot glaubt, dass sie verdoppelt werden müsse, so dass nach ihm 1 Atom Rohrzucker aus $C^{24}H^{36}O^{18}$ besteht. Er fand ferner, dass der Zucker, bis zu $+180^{0}$ erhitzt, schmilzt und Wasser verliert, wobei der Rückstand, welchen er Caramel (unser gewöhnlicher Syrup) genannt hat, nicht mehr Rohrzucker ist, sondern eine durchscheinende zerfliessliche Masse, die nicht krystallisirt werden kann. Er analysirte sie durch Verbrennung und fand sie ebenfalls aus $C^{12}H^{18}O^{9}$ bestehend. Die Isomerie des bei $+180^{0}$ geschmolzenen Zuckers mit dem Zucker, welcher in der Verbindung mit Bleioxyd bis zu $+170^{0}$ erhitzt worden war, scheint ihm nicht aufgefallen zu sein, weil er in diesem Fall den Zucker aus dem bis $+170^{0}$ erhitzten Zuckerbleioxyd sicherlich ausgeschieden haben würde, um dessen Beschaffenheit zu untersuchen. Dies geschah jedoch nicht. Die von ihm gefasste Ansicht war so vollkommen in Übereinstimmung mit der von Liebig und Dumas unterstützten Theorie von dem Vorgange bei solchen Erhitzungen, dass sie bei ihm keinen Verdacht übrig liess. Ich habe diese Lücke in seiner Untersuchung ausgefüllt. Unter den Versuchen, welche ich zur Prüfung der zuletzt erwähnten Theorie angestellt habe, war auch der folgende: Reiner Zucker wurde bis zur völligen Sätti-

Digitized by Google

gung in kochendem Alkohol von 0,80 aufgelöst, und die Lösung krystallisiren gelassen. Ich hatte dabei die Absicht, den Zucker von dem Syrup, welcher an dem im Handel vorkommenden Zucker stets mehr oder weniger haftet, zu befreien. Der Zucker wurde mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser aufgelöst und diese Lösung in einer verschlossenen Flasche mit einer geringeren Menge vollkommen reinen und fein zertheilten Bleioxyds, als der Zucker sättigen konnte, digerirt, bis sich ein aufgequollenes weisses Pulver von Zucker-Bleioxyd gebildet hatte, das sich vollkommen ohne Rückstand in essigsaurem Bleioxyd löste, ein Beweiss, dass kein kohlensaures Blei darin enthalten war. Es wurde ausgewaschen und getrocknet, anfangs unter der Luftpumpe und darauf bei $+100^{0}$ in einem Luftstrom, der langsam durch ein Rohr, worin sich wasserhaltiges Kalihydrat befand, strömen gelassen wurde. Wenn dieses Zucker-Bleioxyd in einem Oelbade bis zu $+160^{0}$ erhitzt wurde, so verlor es Wasser, welches mit einem Strom von kohlensäurefreier Luft weggeführt wurde; der Versuch wurde fortgesetzt, während die Temperatur allmälig auf $+168^{0}$, aber nicht darüber, stieg. Als sich im Verlauf von 3 Stunden keine Spur von Wasser mehr zu bilden schien, wurde der Versuch unterbrochen. Die Bleioxyd-Verbindung hatte genau die Quantität von Wasser verloren, welche Peligot gefunden hat, und der Rückstand war also, wie er richtig angegeben hat, $= Pb^{2}C^{12}H^{18}O^{9}$. Die Masse wurde in 2 gleiche Theile getheilt und beide Theile mit Wasser übergossen. Der eine Theil wurde dann mit

einem Strom von Kohlensäuregas, und der andere mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt; von beiden wurde eine zuckersüsse, ungefärbte Auflösung erhalten, die beim Abdunsten in gelinder Wärme anfing, sich ins Gelbe zu ziehen, und einen gelblichen Syrup zurückliess, der, mehrere Wochen lang in einer Kachelofen-Nische bei einer zwischen + 40 und + 60° wechselnden Temperatur sich überlassen, kein Zeichen von Krystallisation bemerken liess, auch nicht erstarrte, sondern sich durchsichtig erhielt. In Alkohol aufgelöst und mit Äther vermischt, gab er einen reichlichen weissen Niederschlag, der sich bald an den Seiten des Glases in wasserklaren Tropfen und auf dem Boden als eine Schicht eines farblosen, flüssigen Syrups absetzte, der sich mehrere Monate lang aufbewahrt unter dem Alkohol flüssig erhielt. Dieser Versuch beweist also, was man wohl schon im Voraus vermuthen konnte, dass der Zucker in Verbindung mit Bleioxyd dieselbe Metamorphose durch Erhitzung erleidet, wie ausser dieser Verbindung, und dass der metamorphosirte nicht wieder hergestellt wird, wenn Wasser hinzukommt *).

*) Nach erhaltener Kenntniss von meinen Resultaten hat Peligot (Comptes Rendus 1839. 1er Sem. p. 530) zu zeigen gesucht, dass ich mich in dieser, wie er es nennt, attaque gegen ihn geirrt habe. Er hat gefunden, gleichwie Payen bei dem Stärke-Bleioxyd, dass der angeführte Wasserverlust schon bei + 100° oder einige Grade darüber stattfindet, und dass der aus dem Zucker-Bleioxyd darauf abgeschiedene Zucker ganz und gar krystallisirt. Was das erstere oder die Temperatur, bei welcher die Metamorphose erfolgt, anbetrifft, so sind meine Versuche ganz übereinstimmend mit seinen ersten Angaben, dass nämlich das Wasser beim Trocknen

Peligot's Formeln für die Zusammensetzung des Rohrzuckers und seiner Verbindungen sind

---

bei + 130° noch nicht weggegangen ist. In Betreff der Wiederherstellung des Zuckers, so habe auch ich gefunden, dass in den ersten Versuchen ein Theil des Zuckers wieder anschoss, während ein anderer Theil davon Caramel gab. Da ich es aber nicht für nöthig hielt, die angewandten Quantitäten zu wiegen, so hielt ich eine noch unvollkommen erfolgte Metamorphose für die Ursache davon. Daher die lange Zeit, in welcher ich den Zucker bei dem Wägungsversuche bei + 168° erhielt, worauf keine Spur mehr davon krystallisirte. Die Frage reducirt sich also darauf: Wird der Zucker aus der metamorphosirten Bleiverbindung wieder hergestellt, wenn diese sogleich nach erfolgtem Wasserverlust abgekühlt und zersetzt wird? Wenn ein fester Körper durch das Weggehen von Wasserstoff und Sauerstoff in der Wärme metamorphosirt wird, so behalten die noch übrigen Atome ihre relative Lage, kommt dann bei einer niedrigen Temperatur Wasser hinzu, so ist kein Hinderniss vorhanden, dass die Bestandtheile des Wassers in den, so zu sagen, noch offenen Raum, aus dem sie ausgetreten waren, wieder eintreten. Wird dagegen die Temperatur lange unterhalten, so ändern die noch übrig gebliebenen Atome ihre relative Lage allmälig in die um, welche der neuen Verbindung angehört, und dann findet keine Restitution des metamorphosirten Körpers mehr statt. Wir werden weiter unten sehen, dass der geschmolzene Rohrzucker ohne allen Wasserverlust im Schmelzungs-Augenblick metamorphosirt ist, weil der Körper flüssig ist und die Theile leicht beweglich sind. Ist diese Vermuthung richtig, die jedoch um bewiesen zu werden eine besondere Untersuchung erfordert, zu welcher ich noch keine Zeit gehabt habe, so hat man darin die Erklärung, warum Restitutionen bald geschehen bald nicht geschehen, und im Ganzen die Ursache, warum sie möglich sind. Es ist im Allgemeinen nichts anderes als eine Anwendung der Erklärung, welche ich über das Verhalten der Weinsäure nach dem Schmelzen und fortgesetzten Erhitzen gegeben habe.

Digitized by Google

also meiner Meinung nach nicht die richtigen und dies veranlasst mich, die Resultate seiner Versuche nach den gewöhnlichen Ansichten von der Zusammensetzung des Zuckers zu erklären, in so fern verändert, als das, was bisher für 1 Atom davon betrachtet wurde, 2 Atome sind, und dass das Atom des Rohrzuckers aus $C^6H^{10}O^5$ besteht. Der krystallisirte Rohrzucker ist dann $= \dot{H} + 2C^6H^{10}O^5$.

Peligot hat eine Methode angegeben, das Zucker-Bleioxyd krystallisirt darzustellen. Man vermischt eine Lösung von Bleizucker mit einer Zuckerlösung und setzt darauf kaustisches Ammoniak hinzu. Dabei wird ein gelatinöser Niederschlag erhalten, den man abscheidet, abwäscht und in kochendem Wasser auflöst. Die Lösung wird in eine Flasche gefüllt und diese verschlossen. Nach einigen Tagen findet man die Verbindung in kleinen weissen Warzen angeschossen. Sie wurde analysirt, und aus $\dot{P}b + C^6H^{10}O^5$ zusammengesetzt gefunden.

Er hat ferner eine krystallisirte Verbindung von Baryterde mit Zucker entdeckt. Vermischt man Barytwasser mit einer verdünnten Zuckerlösung, so erhält man jedoch diese Verbindung nicht eher, als bis das Gemisch gekocht wird, wobei man sie sich bilden, und an den Seiten des Gefässes in kleinen weissen Warzen anschiessen sieht. Der Umstand, dass eine so starke Basis, wie Baryterde, zur Bildung der Verbindung des Kochens bedarf, erklärt sich ganz einfach aus der Theorie, welche ich für die Fremy'schen Versuche für die Weinsäure gegeben habe. Der krystallisirte Rohrzucker besteht näm-

Digitized by Google

lich aus $\dot{H}C^6H^{10}O^5 + C^6H^{10}O^5$, und es ist das darin enthaltene 1 Atom von wasserfreiem Zucker, welches der Umsetzung der Atome bedarf, um ein basisches Oxyd aufzunehmen. Diese Umsetzung erfordert Zeit oder die Mitwirkung von Wärme, und in dem Verhältnisse, wie sie geschieht, bildet und setzt sich die Verbindung ab, welche nach der Analyse, die ich gleich anführen werde, $\dot{Ba}C^6H^{10}O^5 + \dot{H}C^6H^{10}O^5$ ist. Löst man 1 Theil Barythydrat in 3 Theilen kochenden Wassers und giesst die Lösung kochendheiss in eine ebenfalls erhitzte Lösung von 2 Theilen Zucker in 4 Theilen Wasser, so erstarrt sie nach einer Weile zu einem Magma von krystallinischen Theilen, dessen Consistenz zunimmt, wenn es stärker erhitzt wird. Nachdem die Bildung der Barytverbindung vollendet ist, lässt sie sich leicht auswaschen; denn sie ist so schwer, dass das Auswaschen selbst durch Aufgiessen von kohlensäurefreiem Wasser, Absetzen und Abgiessen der geklärten Flüssigkeit geschehen kann, so dass es sich in einer verkorkten Flasche ausführen lässt.

Diese Barytverbindung bildet Krystallblättchen, die ganz der Borsäure gleichen. Sie schmeckt und reagirt alkalisch, wird leicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. In Wasser ist sie wenig oder nicht löslich. Bei 4 analytischen Versuchen gab sie 30,8, 30,9, 31,0 und 31,0 Procent Baryterde. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gab sie in 2 Versuchen:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	28,1	28,0	12	29,5
Wasserstoff . .	4,5	4,4	22	4,4
Sauerstoff . . .	36,4	36,6	11	35,4
Baryt	31,0	31,0	1	30,7

Digitized by Google

entsprechend der Formel $= \dot{B}aC^6H^{10}O^5 + \dot{H}C^6H^{10}O^5$. Sie ist also eine Verbindung von 1 Atom Zuckerbaryt mit 1 Atom Zuckerhydrat. Diese Verbindung verträgt $+ 200^0$, ohne dass darin das Zuckerhydrat sein Wasser verliert.

Bei den angeführten Versuchen zur Bereitung dieser Verbindung ist immer Zucker im Überschuss angewandt worden. Wird diese Verbindung mit Barytwasser oder mit Barythydrat und Wasser behandelt, so erhält man eine andere Verbindung, in welcher das Wasseratom durch Baryterde ersetzt ist. Aber diese Verbindung, welche $\dot{B}a\,C^6\,H^{10}\,O^5$ ist, ist noch nicht genauer untersucht worden. Sie ist in Wasser löslich und kann aus dieser Lösung durch Alkohol in Gestalt einer gummiähnlichen Masse gefällt werden.

Kalkerde giebt entsprechende Verbindungen. Die löslichen erstarren beim Erhitzen bis zum Kochen wie Eiweiss, und können mit kochendem Wasser gewaschen werden, ohne sich bedeutend aufzulösen. Lässt man dann die Flüssigkeit erkalten, so lösen sie sich vollkommen wieder darin auf. Peligot hat ferner die Doppelsalze von Zuckerbleioxyd mit Metalloxyden dargestellt, welche ich im letzten Jahresberichte S. 321 erwähnte. Hunton betrachtete sie als gebildet aus 2 Atomen Zuckerkalk und 1 Atom z. B. Kupferoxyd. Peligot dagegen führt, ohne seinen Vorgänger in diesem Gegenstande zu nennen, an, dass der reine Zuckerkalk nur erst dann das Kupferoxydhydrat zu einer veilchenblauen Flüssigkeit auflöse, wenn freier Zucker hinzukomme, und dass diese Lösung beim Verdunsten im luftleeren Raume eine nicht krystallisirte, feste, blaue Masse zurück-

lasse. Die Lösung derselben in Wasser wird nicht durch Alkali gefällt. Peligot hält sie für ein wirkliches Doppelsalz, was auch deutlich aus seinen Versuchen zu folgen scheint.

Er hat ferner gefunden, dass, wenn man 1 Theil Kochsalz und 4 Theile Zucker zusammen in Wasser auflöst und die Lösung in trockner Luft der freiwilligen Verdunstung überlässt, zuerst Zucker auskrystallisirt und aus der davon so oft wiederholt abgegossenen Flüssigkeit, als die Krystalle noch Zucker sind, beim Verdunsten unter einer Glocke über Schwefelsäure am Ende eine Verbindung von Zucker mit Kochsalz in regelmässigen Krystallen anschiesst, die in der Luft wieder zerfliessen. Diese Verbindung hat eine andere Krystallform wie der Zucker, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	37,3	37,3	24	37,2
Wasserstoff . .	5,8	5,6	42	5,3
Sauerstoff . . .	42,4	42,5	21	42,7
Kochsalz . . .	14,5	14,8	1	14,8.

$= (NaCl + 2C^6H^{10}O^5) + (\dot{H} + 2C^6H^{10}O^5)$ oder eine Verbindung von 1 Atom Zuckerkochsalz und 1 Atom Zuckerhydrat. Es ist zu bedauern, dass Peligot nicht versuchte, eine solche Verbindung mit Kochsalz im Überschuss zu bilden, da es wahrscheinlich ist, dass sich dann alles in das erste Glied der Formel, worin das Wasseratom in dem krystallisirten Zucker durch 1 Atom Kochsalz ersetzt ist, oder vielleicht in eine an Kochsalz noch reichere Verbindung, verwandelt hätte.

Stärke- oder Traubenzucker u. Harnzucker.

Den bei + 15° im luftleeren Raum getrockneten Traubenzucker (Stärke- und Harnzucker) fand

er, wie bereits schon von Liebig gezeigt worden war, aus $C^{12}H^{28}O^{14}$ bestehend. Dieser Zucker verlor durchs Trocknen im luftleeren Raum bei $+140^{0}$ 9,0 bis 9,1 Procent Wasser, was 2 Atomen entspricht. Der Rückstand $= C^{12}H^{24}O^{12}$ hat die Zusammensetzung, welche ich aus Brunner's Analyse dieses Zuckers in seiner Verbindung mit Kochsalz hergeleitet habe. Dies zeigt also, dass das Atom des Traubenzuckers $C^{6}H^{12}O^{6}$ und das des krystallisirten $C^{6}H^{12}O^{6} + \dot{H}$ ist. Der Traubenzucker entsteht also aus dem Rohrzucker und der Stärke durch eine Metamorphose, bei der die Bestandtheile von 1 Atom Wasser sich den Bestandtheilen des Rohrzuckers hinzufügen, worauf sich 1 Atom Wasser damit als abscheidbares Krystallwasser verbindet.

In der Verbindung des Traubenzuckers mit Kochsalz fand Peligot bei 5 Analysen 12,8, 13,0, 13,0, 13,1 und 13,2 Procent Kochsalz. Dies weicht von Brunner's Analysen (Jahresb. 1838. S. 212.) ab, indem dieser als Minimum 13,443 und als Maximum 13,786 Procent Chlornatrium fand. Die Genauigkeit, durch welche sich Brunner bekannt gemacht hat, ist nicht geringer als die, wodurch der junge französische Chemiker mit Recht im Ansehen steht. Der Unterschied scheint nicht gross zu sein, aber in der hier vorliegenden Frage ist er von Bedeutung.

Die Analyse des Chlornatrium-Traubenzuckers ergab 33,3 bis 33,4 Procent Kohlenstoff und 5,9 bis 6,0 Procent Wasserstoff, was mit der folgenden Berechnung übereinstimmt:

Digitized by Google

	Atome	Procente
Kohlenstoff	24	33,4
Wasserstoff . . .	52	5,9
Sauerstoff	26	47,4
Kochsalz	1	13,3.

$= (Na\,Cl + 2C^6 H^{12} O^6) + 2(\dot{H} + C^6 H^{12} O^6)$ nach folgendem Schema:

4 Atome Traubenzucker	$= 24C + 48H + 24O$	
2 Atome Wasser	$= \quad 4H + 2O$	
1 Atom Kochsalz	$=$	$1 Na\,Cl$
Traubenzucker-Kochsalz	$= 24C + 52H + 26O + 1 Na\,Cl.$	

Vergleichen wir die angeführte Formel mit der für den Kochsalz-Rohrzucker, so finden wir sie analog, mit dem Unterschied, dass sie 1 Atom Wasser mehr enthält; aber um völlig mit der Rohrzucker-Formel analog zu sein, müsste das letzte Glied $\dot{H} + 2C^6 H^{12} O^6$ sein. Berechnen wir dann, wie viel die Kochsalz-Verbindung nach einer so veränderten Formel enthalten müsste, so findet man 13,633, oder eine Quantität, welche der Mittelzahl von Brunner's Analysen nahe liegt. Dies haben inzwischen Erdmann und Lehmann*), ohne von Peligot's Arbeit Kenntniss zu haben, entschieden. Sie haben eine grosse Menge von Versuchen über die Zusammensetzung des Harnzucker-Kochsalzes angestellt und dadurch alle Zweifel gehoben, dass die von Peligot hier angegebene Zusammensetzung die richtige ist. Sie haben bei der Bestimmung des Chlorgehalts durch Ausfällung mit Silbersalz in 3 Versuchen 13,327, 13,333 und 13,337 Procent Kochsalz von 100 Thei-

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 111.

Digitized by Google

len wasserhaltigem Harnzucker-Kochsalz gefunden, so dass dieses also nach der Rechnung in 100 Theilen besteht aus:

Zucker	. .	82,612
Kochsalz	.	13,307
Wasser	. .	4,081.

Erdmann und Lehmann fanden, dass das Harnzucker-Kochsalz bei + 100° so wie auch bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum, das Wasser verliert, wobei die Krystalle allmälig zu Mehl zerfallen. Dies geht jedoch sehr langsam vor sich, wenn es nicht vorher pulverisirt worden ist.

Peligot giebt an, dass, wenn der Kochsalz-Traubenzucker bis zu + 160° erhitzt werde, er 3 Atome Wasser verliere, das heisst 6,1 Procent, nach den Versuchen nur 6,0, ein denkbarer Beobachtungsfehler. Wäre der Verlust nur auf 2 Atome gestiegen, so würde der Versuch leicht zu erklären sein, aber dann hätte der Wasserverlust nur 4,08 betragen. Die Erklärung des Verlusts des dritten Wasseratoms ist also nicht möglich, ohne eine Veränderung in der Zusammensetzung des Traubenzuckers anzunehmen. Peligot hat, gleichwie andere Chemiker, nicht die Beschaffenheit der durch Erhitzung veränderten Producte untersucht und baut eine Theorie von der Zusammensetzung des Zuckers nur auf die Zahl des gefundenen Verlusts.

Erdmann*) hat etwas später auch diesen Versuch wiederholt, aber er ist nicht zu demselben Resultat gekommen. Er hat den Harnzucker, Trau-

*) Journ. für pract. Chemie XVI. pag. 227.

Digitized by Google

benzucker und Stärkezucker mit Kochsalz verbunden und alle diese gaben vollkommen dieselbe Verbindung. Bei + 130° hatte die Verbindung nicht mehr im Wassergehalt verloren als bei + 100°; bei + 144° hatte sie 4,9 Procent verloren, bei + 150° 5 Procent, war gelb und roch brenzlich, bei + 156° 5,2 Procent, war viel gelber und roch stark nach brenzlichem Zucker, bei + 160° nahe 6 Procent, war braungelb, brenzlich, fing an zusammenzuschmelzen und löste sich darauf in Wasser mit braungelber Farbe auf. Dieses Verhalten zeigten die Kochsalzverbindungen von allen 3 Zuckerarten. Hieraus ist es also klar, dass der Verlust von nahe 1 Atom Wasser, den die Kochsalzverbindung bei + 160° mehr erleidet, als was daraus bei + 100° weggeht, die Folge einer trocknen Destillation ist, welche bei dieser Temperatur einzutreten anfängt. Die Schlüsse, welche Peligot daraus in Rücksicht auf die Zusammensetzung des Traubenzuckers hergeleitet hat, werden also durch die Versuche nicht bestätigt, wenn der Rückstand richtig beurtheilt wird.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass, wenn man die Verbindung des Traubenzuckers mit Bleioxyd auf nassem Wege darzustellen sucht, sich die Zusammensetzung des Zuckers verändert, auch bei einer wenig bedeutenden Erwärmung. Eine sehr geringe Menge Bleioxyd wird aufgelöst und, versucht man ihn durch Digestion auch bei geringer Wärme damit zu sättigen, so wird die Lösung erst gelb und dann dunkler gefärbt, woraus hervorgeht, dass dieser Zucker metamorphosirt wird, sobald er mit Basen gesättigt wird. Es ist also wahrscheinlich, dass eine gewisse Sät-

Digitized by Google

tigung mit Basen diesen Zucker stets auf eine bestimmte Weise verändert.

Peligot fand, dass, wenn man in eine Lösung von dieser Zuckerart eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropft, ein Niederschlag gebildet wird, der sich anfangs wieder auflöst, aber später bleibend wird. Er wurde gewaschen und bei gewöhnlicher Lufttemperatur im luftleeren Raume getrocknet. Wenn er so trocken geworden ist, als er es darin werden kann, so verliert er darauf beim Erhitzen bis zu + 150° nichts mehr an Gewicht, aber er wird bei dieser Temperatur gelblich. Er wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	14,1	8	14,6
Wasserstoff . .	2,1	14	2,0
Sauerstoff . . .	17,4	7	16,9
Bleioxyd . . .	66,4	2	66,5.

$= 2\dot{Pb} + C^8H^{14}O^7$. Peligot verdreifacht die Atomzahl. Kehren wir zurück zu der Kochsalzverbindung, so finden wir, dass sie nach dem Erhitzen bis zu + 160° unter Verlust von 3 Atomen Wasser $(NaCl + C^8H^{14}O^7) + 2(\dot{H} + C^8H^{14}O^7)$ zurückgelassen hat. Jetzt entsteht die Frage: Repräsentirt der Körper $C^8H^{14}O^7$, welcher offenbar in diesen beiden Verbindungen derselbe ist, die wahre Zusammensetzungsformel de Traubenzuckers, oder ist er das Product einer Metamorphose? Beides ist möglich; aber es ist nicht untersucht worden, ob die erhitzte Verbindung eine Veränderung in den Eigenschaften erlitten hat oder nicht. Offenbar setzt $C^8H^{14}O^7 + \dot{H} = C^8H^{16}O^8$ ganz dieselbe procentische Zusammen-

setzung voraus, wie $C^6H^{12}O^6$; aber da $C^6H^{12}O^6$ in dem krystallisirten Zucker mit 1 Atom Wasser zu $C^6H^{14}O^7$ verbunden ist, so lässt sich dies, bei der Annahme von Verbindungen zwischen ganzen Atomen, nicht zu ganzen Wasseratomen mit der ersten Formel ausgleichen, ohne diese mit 3 zu multipliciren zu $C^{24}H^{42}O^{21}$, wo sich dann 1 Atom Zucker mit 7 Atomen Wasser verbinden würde, und so hat Peligot das Atom des krystallisirten Traubenzuckers zusammengesetzt betrachtet; nach dieser Ansicht gehen bei $+ 140^0$ von 1 Atom krystallisirten Traubenzucker 4 Atome Wasser weg und 3 Atome Wasser bleiben noch zurück, so dass er besteht aus $C^{24}H^{42}O^{21} + 3\dot{H}$, was 3 Mal $C^8H^{14}O^7 + \dot{H}$ ist. Das Bleisalz dagegen ist $6\dot{P}b + C^{24}H^{42}O^{21}$. Abgesehen auch davon, was ich im Vorhergehenden über das Maximum der Anzahl von Sauerstoffatomen in einem Atom eines organischen Oxyds angeführt habe, so zeigt es sich doch deutlich, dass die grössere Anzahl von Bleioxyd- und Wasser-Atomen, die mit 1 Atom Zucker verbunden angenommen werden müssen, ausweist, dass sie in Peligot's Formel ein Multiplum der wirklichen Anzahl von einfachen Atomen ist, und dass Peligot's Atom am wahrscheinlichsten von 3 Atomen ausgemacht werde. Das Verhalten zu Wasser im krystallisirten Traubenzucker drückt dann aus, dass der Körper $C^8H^{14}O^7$ ein anderer ist als der Traubenzucker, aus dem er durch Metamorphose entstanden ist.

Peligot fand, dass Kalkerde und Baryterde die Zusammensetzung des Traubenzuckers so schnell verändern, dass keine bestimmte Verbindungen für die Analyse hinreichend rein dargestellt werden

können, wenn man den in Wasser aufgelösten Zucker mit den Hydraten dieser Erden behandelt. Aber er hat gefunden, dass die Verbindungen doch hervorgebracht werden können. Die Barytverbindung wird auf die Weise erhalten, dass man wasserfreie Baryterde in wasserfreiem Holzalkohol auflöst, und diese Lösung mit einer Lösung von Traubenzucker in ebenfalls wasserfreiem Alkohol, die ein wenig mehr Zucker enthält, als zur Sättigung der Baryterde nöthig ist, vermischt. Man bekommt dann einen weissen flockigen Niederschlag, den man auf einem Filtrum sammelt, anfänglich mit nicht völlig wasserfreiem aber darauf mit immer concentrirterem Holzalkohol auswäscht, zwischen Löschpapier auspresst und im luftleeren Raum trocknet, anfangs über ungelöschtem Kalk, um dadurch alles Wasser, und darauf über Schwefelsäure, um den Holzalkohol wegzunehmen. Über Schwefelsäure allein kann er nicht unzersetzt getrocknet werden, weil der Holzalkohol zuerst davon abdunstet und die Spur von Wasser, welche darin zurückbleibt, braune Flecken veranlasst. Diese Verbindung wird weiss erhalten und kann ohne Gewichtsverlust aufs Neue unverändert bis zu $+100^{0}$ im luftleeren Raume erhitzt werden, aber bei dieser Temperatur wird sie gelb. Sie wurde analysirt und gab bei 6 Versuchen = 35,0, 35,1, 35,3, 35,4, 35,5 und 37,0 Procent Baryterde. Bei den Verbrennungs-Analysen wurden erhalten:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	23,1	23,6	23,9	24	23,3
Wasserstoff .	4,7	4,1	4,6	56	4,4
Sauerstoff . .	36,8	36,8	36,5	28	35,8
Baryterde . .	35,4	35,5	35,0	3	36,5.

Digitized by Google

Diese Zahlen sind mit 2 Formeln vereinbar, nämlich $3\dot{B}a + 4C^6H^{12}O^6 + 4\dot{H}$. Dieses ist derselbe Sättigungsgrad, welchen Fremy bei der Tartralsäure gefunden hat, und er kann, gleichwie die Salze dieser Säure mit $2(\dot{B}aC^6H^{12}O^6 + \dot{H}) + \dot{B}a + 2(C^6H^{12}O^6 + 2\dot{H})$ oder auch mit $3\dot{B}aC^8H^{14}O^7 + 7\dot{H}$ ausgedrückt werden. Die grössere Wahrscheinlichkeit der ersteren Formel erweist sich daraus, dass Kohlensäuregas aus der Verbindung Traubenzucker mit allen seinen Eigenschaften unverändert abscheidet, und dass der Wassergehalt normal ist.

Eine entsprechende Kalkverbindung wurde erhalten, wenn Kalkhydrat in eine syrupartige Lösung von Traubenzucker eingerührt und die filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol gefällt wurde.

Veränderung des Traubenzuckers durch fortgesetzte Einwirkung von Alkali. Es ist bekannt, dass der Traubenzucker, wenn man ihn in der Wärme der Einwirkung von Alkalien aussetzt, dunkler und am Ende schwarzbraun wird; man kann dann daraus ein schwarzbraunes, elektronegatives organisches Oxyd ausfällen, welches nach Malaguti (Jahresb. 1837 S. 214) mit dem eben so gefärbten und in Wasser unlöslichen Körper, den verdünnte Säuren beim Kochen mit Zucker hervorbringen, nämlich die Huminsäure, gleich zusammengesetzt ist. Peligot hat es analysirt und mit der von L. Svanberg entdeckten Japonsäure (K. V. Acad. Handl. 1835 p. 287), welche aus $C^{12}H^8O^4 + \dot{H}$ besteht, so nahe übereinstimmend zusammengesetzt gefunden, dass er es für wahrscheinlich hält, dass es derselbe Körper sei. Die Japonsäure wird durch langsame Einwirkung

Digitized by Google

von Alkali auf Catechugerbsäure gebildet. **Peligot** beabsichtigt, es genauer zu untersuchen, und führt nur als entschieden an, dass es nicht Huminsäure sei und dass also Säuren aus Zucker nicht denselben Körper hervorbringen, wie Alkalien.

Die von **Peligot** entdeckte Säure (Jahresb. 1839 S. 279), welche aus Traubenzucker mit Kalkerde und mit Baryterde erhalten wird, ist genauer untersucht worden. Mit Baryterde wird sie auf die dort angeführte Weise sogleich erhalten. Mit Kalkerde geschieht die Bereitung so, dass man so viel Kalkhydrat in einer Lösung von Zucker auflöst, als sie aufnehmen kann, die Lösung filtrirt und 1 Monat lang in einem offenen Gefäss stehen lässt; sie färbt sich sogleich gelb und wird während der Zeit etwas dunkler. Dabei verschwindet allmälig die alkalische Reaction der Lösung, die Bestandtheile des Zuckers setzen sich nun zu der neuen Säure um, und die Kalkerde, welche im Anfange durch Kohlensäure ganz und gar ausgefällt werden kann, wird nun nicht mehr dadurch gefällt. Da es nicht möglich ist zu bestimmen, wann die Säure sich vollständig gebildet hat, so ist es am besten, dass man nach Verlauf dieser Zeit die Kalkerde, welche dann noch mit unverändertem Zucker verbunden sein kann, durch einen Strom Kohlensäuregas ausfällt, die Lösung filtrirt und mit Bleiessig fällt, wobei sich das Gefärbte zuerst niederschlägt, was weggenommen wird. Der darauf folgende rein weisse Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Dabei erhält man die Säure rein, welche nach dem Verdunsten im luftleerem Raum bis zur Trockne als eine trockne, weisse,

Digitized by Google

nicht krystallisirte Masse zurückbleibt, die in der Luft nicht zerfliesst. Sie verträgt nicht + 100°, ohne dass sie viel Wasser abgiebt und braun wird. Mit Basen giebt sie neutrale, leichtlösliche Salze. Peligot nennt sie bis auf Weiteres *Kalizuckersäure*, Acide kalisaccharique, im Gegensatz zu Acide sulfosaccharique, welche nachher erwähnt werden soll. Diesen Namen kann sie jedoch nicht behalten.

Die Analyse des Bleisalzes gab bei 3 Versuchen 69,3, 70,5 und 70,0 Procent Bleioxyd und bei der Verbrennungs-Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	14,8	24	15,4
Wasserstoff . .	1,9	30	1,5
Sauerstoff . . .	14,0	15	12,8
Bleioxyd . . .	69,3	6	70,3.

$= \dot{P}b^6 + C^{24}H^{30}O^{15}$. Offenbar passt die Rechnung nicht zu der Analyse, denn ungeachtet die Verbindung 1 Procent Bleioxyd zu wenig enthielt und also einen hiermit correspondirenden Überschuss von Kohlenstoff hätte geben sollen, so gab doch der Versuch 0,6 Procent Kohlenstoff zu wenig und 0,4 Procent Wasserstoff zu viel, der, auf die zu der Analyse angewandten Quantität von 1 Gramm, einen Wasser-Überschuss von 4 Centigrammen in dem bei der Analyse erhaltenen Wasser entspricht. Es lohnt nicht wohl der Mühe, die Rechnung auf das Resultat einer einzigen Verbrennungs-Analyse zu gründen; aber doch stimmt das gefundene Resultat mit einer der folgenden wahrscheinlicheren Formeln besser überein, nämlich $\dot{P}b^2C^8H^{12}O^5$ und $\dot{P}b^2C^8H^{10}O^6$, welche geben:

Digitized by Google

	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	8	15,38	8	15,05
Wasserstoff . .	12	1,88	10	1,54
Sauerstoff . . .	5	12,58	6	14,77
Bleioxyd . . .	2	70,16	2	68,64.

Bei einer so unsicheren Zusammensetzung ist es zwecklos, den Vorgang der Metamorphose in Erwägung zu ziehen, besonders da bei dem Versuch nicht angegeben ist, ob auch Kohlensäure oder andere Producte dabei gebildet werden; sie zeigen uns, dass zugleich andere Körper erhalten werden *).

Schwefelsäure mit Traubenzucker. Der Traubenzucker wird bei + 100° geschmolzen und das Geschmolzene in 1½ Theilen concentrirter Schwefelsäure, die man in kleinen Portionen zusetzt, aufgelöst, während man das Gemisch stark abkühlt, indem es sonst durch die Erhitzung gefärbt wird. Nachdem die Vereinigung erfolgt ist, wird die Masse in vielem Wasser aufgelöst, mit Kreide gesättigt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt, der Rest von diesem durch

*) Braconnot (Ann. de Ch. et de Ph. LXVIII. p. 337.) hat gezeigt, dass Rohrzucker, mit Kalk übersättigt und zufällig in einem mit Kork verschlossenen Kolben stehen gelassen, ein Gemisch von kohlensaurem, oxalsaurem und basischem äpfelsaurem Kalk abgesetzt hatte. In dem darüber stehenden Liquidum fand er neben Rohrzucker, welcher daraus anschoss, ein Kalksalz mit einer ihm unbekannten Säure, welches unlöslich in Alkohol, aber leichtlöslich in Wasser war. Dies giebt einige Veranlassung zu vermuthen, dass sie dieselbe Säure gewesen ist, welche Peligot hier beschrieben hat. Dieses Kalksalz ist von Daniell, welcher vor Braconnot die Einwirkung des Kalks auf Rohrzucker untersucht hat, für Gummi gehalten worden.

Digitized by Google

ein wenig essigsauren Baryt ausgefällt, filtrirt, und nun mit Bleiessig gefällt mit der Vorsicht dass, wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Säure sich gefärbt hat, der zuerst sich bildende braune Niederschlag abgeschieden und der darauf folgende weisse Niederschlag gesammelt wird. Man wäscht ihn dann aus und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, wobei die Säure frei wird. Sie fällt nicht die Barytsalze, verträgt aber nicht das Verdunsten weder im luftleeren Raum noch in der Wärme, sondern zersetzt sich dabei in Schwefelsäure und Zucker. Sie schmeckt süss und sauer wie Limonade und bildet mit Salzbasen leichtlösliche Salze. Sie ist Peligot's *Acide sulfosaccharique*. Die Analyse des Bleisalzes gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	18,00	24	18,0
Wasserstoff . .	2,38	40	2,4
Sauerstoff . . .	19,42	20	19,9
Bleioxyd . . .	55,30	4	54,8
Schwefelsäure	4,90	1	4,9

$= 4\dot{Pb} + \dddot{S} + 4C^6H^{10}O^5$. Sie ist also eine Verbindung von 1 Atom Schwefelsäure mit 4 Atomen Rohrzucker und das Salz dürfte die Formel $\dot{Pb}\dddot{S} + (3\dot{Pb} + 4C^6H^{10}O^5)$ erhalten können. Ihre Sättigungscapacität in neutralen Verbindungen ist nicht ausgemittelt. Es ist klar, dass bei der Bildung dieser Säure ein Theil der Schwefelsäure das Wasseratom wegnimmt, welches den Rohrzucker in Traubenzucker verwandelt hat, und ihn zu Rohrzucker metamorphosirt, der sich mit einem anderen Theil Schwefelsäure verbindet, und dass der Rohrzucker, durch die Einwirkung des Wassers und insbesondere der Wärme auf die ver-

Digitized by Google

dünnte Säure wieder in Traubenzucker zurückgeht, gleichsam als habe man Rohrzucker in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Nach Peligot's Formeln für den Rohrzucker und Traubenzucker, nämlich $C^{12} H^{18} O^{9}$ für den ersteren und $C^{24} H^{42} O^{21}$ für den letzteren ist es klar, dass keine von beiden Zuckerarten in der Säure enthalten seyn sollte.

Dieselbe Säure erhält man auch aus Rohrzucker mit Schwefelsäure.

Veränderung des Zuckers in der Wärme. Peligot hat gefunden, was auch ich bei meinen älteren Versuchen angegeben habe, dass der Zucker beim Schmelzen nichts am Gewicht verliert. Die Temperatur, bei welcher dies stattfindet, hat Peligot bis zu + 180° angegeben. Mulder*) hat die Bestimmung dieser Temperatur bestritten und angeführt, dass der Zucker bei + 160° schmelze, und bei 167° schon dunkelgelb und sehr verändert sei. Ich habe Mulder's Versuche nach der von ihm gegebenen Vorschrift wiederholt und den Zucker im Oelbade in einer Glasröhre geschmolzen. Bei + 160° war er zusammengebacken und, als das Thermometer auf + 161° gestiegen war, was ungefähr 10 Minuten dauerte, vollkommen im Fluss, aber, ungeachtet er vorher aus Alkohol krystallisirt worden war, geschmolzen gelb. 1,523 Gr. Zucker hatten dabei 0,002 Gr. an Gewicht verloren. Peligot giebt an, dass, wenn diese Temperatur (nämlich nach seiner Bestimmung + 180°) im Mindesten überschritten werde, der Zucker Wasser verliere und sich in zerfliesslichen, nicht mehr krystallisiren-

*) Bullet. des Sc. Phys. et naturelles en Neerlande I, 133.

Digitized by Google

den Zucker verwandele. **Mulder** fand die Lösung des bei + 167° geschmolzenen Zuckers schon braun. Auch hierin stimmen meine Versuche mit den seinigen überein. **Peligot's** verschieden angegebene Temperatur beruht aller Wahrscheinlichkeit nach darauf, dass die Versuche mit einem in Paris gebräuchlichen Oelbade gemacht worden sind, bestehend aus einem vierseitigen mit Oel gefüllten Kasten von Kupfer, der mit einer zugelötheten Muffel von Kupfer versehen ist, die von einer Seite in das Ölbad eingeht, und worin die Körper gebracht werden, welche bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden sollen. Die Temperatur wird mit einem Thermometer bestimmt, das durch eine Öffnung in der oberen Seite des Kastens in das Öl eingesenkt worden ist. Die Öffnung der Muffel wird mit einem schliessenden Deckel verschlossen. Der Apparat ist bequem, aber die Luft in der Muffel hat aus leicht begreiflichen Gründen niemals dieselbe Temperatur, wie das Öl, und der Unterschied wird um so grösser, je höher die Temperatur des Bades steigt. Als ich versuchte, den Zucker in einem kleinen in das Bad eingesenkten Glaskolben zu schmelzen, zeigte das Thermometer in dem Bade schon + 176°, als der Zucker schmolz *).

*) Wiewohl der Zucker bei diesem Schmelzen nichts an Gewicht verliert, so hat er doch, nach meinen Versuchen, dabei ganz und gar das Vermögen verloren, nach dem Wiederauflösen und Verdunsten zu krystallisiren. War ein kleiner Theil davon noch nicht geschmolzen, so wird dieser wieder krystallisirt erhalten. Dies weist aus, dass das Schmelzen den Zucker in Caramel umgesetzt hat, und dass der geschmolzene Zucker, welcher noch kein Wasser ver-

Digitized by Google

Bei einer Analyse des bei + 180° geschmolzenen Zuckers fand Peligot:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	47,5	4	47,5
Wasserstoff . .	6,2	6	5,9
Sauerstoff . .	46,3	3	46,6.

---

loren hat, $= 2\dot{H} + 3 C^4 H^6 O^3$ ist. Ich habe unterdessen zufällig eine Methode gefunden, den Caramel in krystallisirten Rohrzucker wieder zurückzuführen. Eine Flasche, die eine Lösung von Caramel in Alkohol enthielt, aus welcher ein Theil desselben durch Äther ausgefällt worden war, der in Gestalt eines dicken Syrups auf dem Boden lag, stand in einem Fenster vom Ende Januar bis Ende April, während welcher Zeit, worin ich sie täglich sah und den Syrup bisweilen betrachtete, keine Veränderung vorging. Als nun die Sonne anfing zuweilen durchs Fenster zu scheinen, zeigten sich nach einigen Tagen kleine Krystallisations-Punkte in dem Syrup. Ein Paar Wochen langer trüber Himmel verhinderte die weitere unmittelbare Einwirkung der Sonnenstrahlen und alles blieb in Statu quo. Als darauf an einem klaren Maitage die Flasche 8 Stunden lang bestrahlt wurde, schoss darin ein grosser Theil des Syrups zu kleinen Krystallen an. Nach zweitägiger Bestrahlung von der Sonne hatte sich der ganze Syrup in einen Haufen von kleinen Krystallen verwandelt, der das doppelte Volum von dem des Syrups hatte. Tropfen auf der inneren Seite der Flasche fingen nun an, Krystallisations-Punkte zu bekommen. Aber sowohl diese, als auch das, was in dicken Tropfen über der Flüssigkeit und an dem Gewölbe der Flasche sass, erhielten sich bis Ende Juli noch flüssig. Das Aufgelöste wurde abgegossen und dann ein Theil davon verdunstet, es blieb ein Syrup zurück, der nicht anschoss. Ein anderer Theil wurde mit noch mehr Äther vermischt, wodurch ein Syrup niederfiel, der in der Flasche gelassen und dem Sonnenlichte ausgesetzt, bald anschoss.

Digitized by Google

Dies ist gerade dieselbe Zusammensetzung, welche aus dem Wasserverluste bei der Bleioxyd-Verbindung folgt, und zeigt, dass die Temperatur dieselbe Veränderung in dem freien Rohrzucker hervorbringt, wie in dem mit Bleioxyd verbundenen. Zwischen + 210° und + 220° (nach Peligot's Temperatur-Bestimmung) erfolgt der Wasserverlust sehr schnell, und der geschmolzene Zucker bläht sich auf, erstarrt und wird schwarzbraun; dabei wird vieles Wasser ausgetrieben, welches ein wenig Essigsäure und eine Spur Brandöl enthält, aber es entwickelt sich nichts Gasförmiges. Der Rückstand in der Retorte gleicht dem Anthracit, aber er löst sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe und er schmeckt nicht mehr süss. Er ist unlöslich in Alkohol, und dieser zieht unveränderten zerfliesslichen Zucker aus. Er wird auch aus Traubenzucker erhalten.

Aus diesen Versuchen dürften folgende allgemeine Resultate mit einiger Sicherheit gezogen werden können:

1. Dass der wasserfreie Rohrzucker $= C^6 H^{10} O^5$ ist; dass mit Basen Verbindungen erhalten werden, die sowohl 1 als auch 2 Atome Zucker enthalten; dass der Kandiszucker $= \dot{H} + 2C^6 H^{10} O^5$ ist; dass der Caramel oder der nicht krystallisirende Zucker die Base für den Syrup, $= C^4 H^6 O^3$ ist und dass davon 3 Atome durch den Einfluss der Wärme aus 2 Atomen Rohrzucker, er sei frei oder mit Basen verbunden, entstehen.

Dass der Caramel in einer Temperatur von + 210° in eine poröse schwarze und in Wasser lösliche Masse verwandelt wird, die vermuthlich der Klasse der humusartigen Säuren angehört.

Digitized by Google

2. Dass der krystallisirte Traubenzucker $C^6H^{12}O^6 + \dot{H}$ ist und durch Erhitzung bis zu + 140° in $C^6H^{12}O^6$ verwandelt wird. Vielleicht sind dies 2 Atome. Dass der Traubenzucker durch gelinde Erhitzung und auch ohne diese durch Übersättigung mit Basen in einen, im isolirten Zustande noch nicht dargestellten Körper = $C^8H^{14}O^7$ verwandelt wird, dessen Entstehung aus $C^8H^{16}O^8$, was das Hydrat dieser Verbindung sein würde, leicht daraus einzusehen ist, dass die relative Anzahl von einfachen Atomen in $C^6H^{12}O^6$ dieselbe ist, so dass der Übergang des Traubenzuckers in diesen neuen Körper nur in der Subtraction von gleichen Äquivalenten Wasserstoff und Sauerstoff besteht, die sich zu Wasser vereinigen; wobei dann aus 4 Atomen wassserhaltigen Traubenzuckers 3 Atome $C^8H^{14}O^7$ und 4 Atome Wasser entstehen.

Dass der Traubenzucker durch weitere Subtraction von Bestandtheilen unter anhaltendem Einfluss von Alkalien bei gewöhnlicher Lufttemperatur oder schneller beim Erhitzen in eine Säure verwandelt wird, die 8 Atome Kohlenstoff enthält, verbunden mit 10 bis 12 Atomen Wasserstoff und 5 bis 6 Atomen Sauerstoff, was neuen Versuchen zu ermitteln vorbehalten ist, und dass bei lange fortgesetzter Einwirkung von Alkali in der Siedhitze diese Säure auf's Neue verändert wird in Japonsäure oder in eine damit verwandte humusartige Säure.

3. Dass Schwefelsäure aus geschmolzenem Traubenzucker 1 Atom Wasser abscheidet und ihn in Rohrzucker verwandelt, von dem 4 Atome sich mit 1 Atom Schwefelsäure verbinden und

damit eine in Wasser lösliche Säure bilden, die mit Basen verbindbar ist und mit Baryt, Kalk, u. s. w. lösliche Verbindungen giebt, welche aber bei der geringsten Erwärmung in verdünntem Zustande aus dem Rohrzucker wieder Traubenzucker hervorbringt, wobei die Schwefelsäure frei wird und der Traubenzucker, nach Ausfällung der Säure mit kohlensaurem Baryt, krystallisirt erhalten wird.

Vielleicht bin ich in meiner Darstellung der Verhandlungen über den Zucker etwas zu ausführlich gewesen, aber ich halte es für höchst wichtig, mit den vegetabilischen Oxyden, welche die allgemeinsten und fast in allen Pflanzen vorkommenden näheren Bestandtheile des Pflanzenreichs ausmachen, zeitig ins Reine zu kommen.

Gummi. Mulder*) hat mehrere Arten von Gummi analysirt und gefunden, dass bei + 130° getrocknetes Gummi, so wie Gummi in Verbindung mit Bleioxyd dieselbe Zusammensetzung wie Zucker und Stärke haben. Mulders Zahlen sind folgende:

	Gummi arab.	G. Senegal	G. Javanic.	Bleioxyd-G.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	45,10	44,92	45,22	44,98	6	44,92
Wasserstoff	6,10	6,09	6,09	6,00	10	6,11
Sauerstoff.	48,80	48,99	48,69	49,02	5	48,97.

Das Bleioxyd-Gummi, so wie es durch Eintropfen der Gummi-Auflösung in überschüssigen Bleiessig erhalten wird, besteht nach dem Trocknen bei + 130° aus 62,73 Gummi und 37,27 Bleioxyd = $\dot{P}b + 2C^6H^{10}O^5$. Ein anderes Bleioxyd-Gummi, erhalten durch Eintropfen des Blei-

*) Natuur- en Scheikundig Archief 1838. No. 1. p. 167; auch Bullet. des Sc. Ph. et Nat. I. p. 132.

essigs in überschüssige Gummiauflösung, bestand aus 69,75 Gummi und 30,25 Bleioxyd $= \dot{P}b +$ $3C^6H^{10}O^5$. Aus allen Analysen, die wir vorher von bei $+ 100^0$ getrocknetem Gummi hatten und welche die Formel $C^{12}H^{22}O^{11} = \dot{H} + 2C^6H^{10}O^5$ geben, wird leicht eingesehen, dass das Gummi, gleichwie der Rohrzucker, auf 2 Atome Gummi 1 Atom Wasser enthält, das es bei $+ 130^0$ verliert.

In der Widerlegung, welche Dumas von meinen Ansichten von den Metamorphosen der pflanzensauren Salze durch Erhitzung, sowie auch von der Zusammensetzung des Zuckers, des Gummis und der Stärke zu machen versuchte, hob er als Gegenbeweis, neben den vorher erwähnten Verbindungen des Zuckers und der Stärke mit Bleioxyd, welche nach dem Erhitzen bis zu $+ 170^0$ auf 2 Atome Bleioxyd $C^{12}H^{18}O^9$ enthalten, auch die Angabe hervor, dass Peligot ein Gummi-Bleioxyd hervorgebracht habe, welches nach dem Erhitzen eine gleiche Zusammensetzung hatte *).

Dies hat eine Prüfung von Mulder veranlasst. Derselbe hat gezeigt, dass dieses, wenn es richtig angegeben ist (denn Peligot hat es, soviel ich weiss, nicht selbst mitgetheilt), auf einer ähnlichen Zersetzung des Gummi's beruht, wie bei den beiden vorhergehenden. Das Gummi fängt schon bei $+ 135^0$ an sich zu färben, bei $+ 140^0$ ist es gelb, bei $+ 160^0$ riecht es stark brenzlich und bei $+ 170^0$ bis $+ 180^0$ ist es sehr verändert, es riecht dann brenzlich und ist braun gefärbt.

---

*) Comptes Rend. 1838. I. Sem. p. 701.

Digitized by Google

Pflanzenzellen und Holz.

Ich führte im Jahresbericht 1837, S. 191, an, dass Hartig gezeigt habe, dass man aus Sägespänen bis zu 20 Procent von einem Körper ausziehen könne, der in Betreff seiner Eigenschaften mit der Stärke übereinstimmt. Schleiden*) hat gezeigt, dass die Zellen aus dem Mark der Pflanzen und die zellulösen Theile die Eigenschaften des mit der Stärke isomerischen Pflanzenschleims besitzen. Sie werden durch Jod nicht blau gefärbt; aber dies findet statt nach dem Kochen mit Kalihydrat oder nach rascher Behandlung mit Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{8}$ Wasser verdünnt ist, wenn dann die Flüssigkeit abgegossen und Wasser mit ein wenig Jod zugesetzt wird. Baumwolle und Sägespäne (Lignin) setzen, mit einer solchen Schwefelsäure durchfeuchtet und nach $\frac{1}{2}$ Minute mit Jodtinctur durchrührt und darauf mit Wasser verdünnt, Jodstärke mit ihrer gewöhnlichen blauen Farbe ab. Hier ist also eine offenbare Katalyse. Das Lignin besteht aus $C^6 H^8 O^4$, durch Hinzufügung von 1 Atom Wasser wird die Formel der Stärke, $C^6 H^{10} O^5$, erhalten. Es würde von grossem ökonomischen Werth sein, diese Metamorphose bewerkstelligen zu können, welche ausserdem durch Braconnot's Versuche bekannt war, welcher zeigte, dass noch weitere katalytische Producte aus Lignin erhalten werden können, nämlich Dextrin und Stärkezucker.

Payen**) hat denselben Gegenstand behandelt und glaubt, das Holz oder das Lignin mittelst Alkali und Säuren in 2 verschiedene Bestand-

*) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 391.

**) Comptes Rend. 1838. 2. Sem. p. 1052 und 1125.

theile zerlegt zu haben, weil das, was nach der Behandlung mit einer grossen Menge concentrirter Salpetersäure oder kaustischen Natrons übrig bleibt, eine Zusammensetzung hatte, die nicht mehr die des Lignins war, sondern am nächsten der der Stärke kam. Er betrachtete demzufolge das Lignin, sowie wir es bisher gekannt haben, zusammengesetzt aus einem Bestandtheil, welchen die Säure oder das Alkali auflöst, und einem anderen, welcher ungelöst bleibt und beinahe die Zusammensetzung der Stärke hat. Dieser Körper war nun seiner Meinung nach das Zellgewebe welches er aus dem Mark verschiedener Pflanzen isolirte und analysirte, wobei er dieselbe procentische Zusammensetzung fand, wie bei der Stärke, was bereits schon vor ihm Schleiden gezeigt hatte. So weit Payen's Angaben nun beurtheilt werden können, so hat seine Angabe über das Holz ihren Grund in einem Irrthum, dass er nämlich die Metamorphose des Lignins durch den Einfluss von Reagentien nicht ahnte und das Product der Katalyse wegen der Ähnlichkeit in der Zusammensetzung für identisch hielt mit der Materie des Zellgewebes. Dies ist ein neuer Beweis, wie wichtig es für den Fortgang der organischen Chemie ist, die Aufmerksamkeit auf Metamorphosen zu richten.

Casaseca*) hat ein Product beschrieben, welches entsteht, wenn Kork oder Suberin der Einwirkung von Chlorjod ausgesetzt wird. Der Kork wird davon aufgelöst, es entwickelt sich Salzsäure und das Ganze wird in eine extractähn- Suberin.

*) Journ. de Pharm. XXIV. pag. 620.

Digitized by Google

liche Masse verwandelt, aus welcher kochendes Wasser viel Chlor und Jod auszieht, und einen elastischen, zähen, schwarzbraunen Körper ausscheidet, der nach völligem Auskochen von Allem, was er von Jod und Chlor an das Wasser abgeben kann, eine klebende Masse bildet, aus der man Stangen formiren kann, die dann wie Lakritz aussehen. Er scheint ein Product der Metamorphose des Suberins zu sein, verbunden sowohl mit Chlor als auch mit Jod. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkali. Er liefert bei der trocknen Destillation, neben anderen gewöhnlichen Producten, Salzsäure und Jod. Casaseca hat damit eine Menge wenig aufklärender Versuche angestellt.

Pflanzeneiweiss und Synaptas.

Edw. Simon *) hat verschiedene Arten von Pflanzeneiweiss untersucht in Betreff ihres Vermögens, das Amygdalin in Bittermandelöl zu verwandeln. Das Eiweiss wurde auf folgende Weise dargestellt: 1 Theil zerstossene Samen wurden mit 8 Th. Wasser zu einer Emulsion gemacht, diese durch Alkohol coagulirt, das Coagulum getrocknet, zu Pulver gerieben, mit Aether von fettem Oel befreit und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen. Unter diesen wurde Amygdalin am vollständigsten und kräftigsten in Bittermandelöl verwandelt durch das Eiweiss aus bittern Mandeln und fast in demselben Grade durch das aus süssen Mandeln, darauf folgte in der Wirksamkeit das aus Mohnsamen, welches jedoch erst nach ein Paar Tagen den Geruch nach Bittermandelöl gab, noch langsamer, aber unverkennbar geschah dies durch das Eiweiss

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 404.

aus Hanfsamen, so wie durch das aus schwarzem und weissem Senf.

Robiquet*) hat eine andere Art angegeben, das auf diese Weise wirksame Eiweiss aus süssen Mandeln darzustellen; er hat ihm den Namen Synaptase (von Συναπτω, ich vereinige) gegeben, ein Name, der nicht gut gewählt ist, da die Bildung des Bittermandelöls auf der Scheidung der Bestandtheile des Amygdalins in andere Verbindungen beruht. Die Bereitung ist folgende: Durch Auspressen von fettem Öl befreite Masse von süssen Mandeln wird mit ihrem doppelten Gewicht Wassers angerührt, damit 2 Stunden lang macerirt und ausgepresst. Man mischt dann Essigsäure hinzu, die das Eiweiss ausfällt (aber dies besitzt nicht die Eigenschaft, durch Essigsäure gefällt zu werden), filtrirt, fällt mit Bleiessig, der das Gummi abscheidet, filtrirt wieder, behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, von dem ein Überschuss mit der Luftpumpe weggenommen wird, filtrirt das Schwefelblei ab und fällt die Flüssigkeit mit Alkohol, welcher darauf den Zucker aufgelöst enthält. Das gefällte Synaptas wird mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet. Das Synaptas hat folgende Eigenschaften: Es ist leichtlöslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Alkohol, die Lösung in Wasser wird bei + 60° coagulirt und durch Gerbsäure, aber nicht durch Säuren und essigsaures Bleioxyd, gefällt. Es wirkt sehr kräftig auf Amygdalin, welches dadurch in Bittermandelöl verwandelt wird; aber es verwandelt

*) Journ. de Pharm. XXIV. pag. 326.

Digitized by Google

nicht die Stärke in Dextrin oder Zucker. Seine Auflösung fängt bald an zu faulen, sie trübt sich dann, wird stinkend, und am Ende setzen sich daraus weisse Flocken in Menge ab. Bei der trocknen Destillation liefert es, ausser anderen Producten, ein saures Wasser, welches ein wenig mit der Säure verbundenes Ammoniak enthält. Diese Angaben verdienen eine genauere Prüfung. Ist es richtig beobachtet, dass das mit Alkohol ausgefällte und getrocknete Synaptas sich leicht wieder in Wasser löst und dass es in dieser Lösung nicht durch Mineralsäuren oder Bleiessig, die Eiweiss vollkommen ausfällen, gefällt wird, so ist das Synaptas bestimmt ein anderer Körper als Eiweiss, ungeachtet der Ähnlichkeit, bei + 60° coagulirt zu werden.

Fette Öle. Pelouze*) und Boudet haben eine allgemeine Übersicht von Versuchen mitgetheilt, die sie mit verschiedenen Arten von vegetabilischen fetten Ölen angestellt haben. Sie haben die von Laurent im vorigen Jahresberichte S. 304, gemachte Angabe bestätigt, dass Elain und Ölsäure aus trocknenden Ölen, z. B. aus Leinöl, Wallnussöl, Hanföl, Mohnöl und flüssigem Cacaoöl nicht identisch sind mit dem Elain und der Ölsäure aus nicht trocknenden Ölen und aus thierischem Fett.

Das Margarin ist in beiden Arten identisch. Die trocknenden Öle, z. B. Leinöl und Wallnussöl, enthalten sehr wenig davon.

Die beiden Elainarten sind darin verschieden, dass die eine Art trocknend ist, weniger Wasserstoff enthält und durch rauchende Salpetersäure

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 43.

nicht in Elaidin verwandelt wird, während dagegen die andere Art nicht trocknet, mehr Wasserstoff enthält und Elaidin giebt. Die Ölsäure von trocknendem Elain hat nicht die Zusammensetzung der des anderen und giebt keine Elaidinsäure mit rauchender Salpetersäure.

Oleum illipé, von Bassia latifolia, enthält Elain, verbunden mit vielem Stearin, welches mit Leichtigkeit rein erhalten werden kann. Das Cacaoöl enthält ebenfalls Stearin, verbunden mit Elain.

Das feste Fett aus *Cocosöl* ist weder Stearin noch Margarin, sondern Elaidin, dieselbe Fettart, welche bereits als künstliches Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf nicht trocknendes Elain bekannt gewesen ist.

Das feste Fett von *Palmöl* ist Margarin, und dieses lässt sich besonders leicht vollkommen rein und bei $+ 50^0$ schmelzbar daraus darstellen, wenn man das Palmöl zuerst durch Pressen bei $+ 20$ bis 25^0 von Elain befreit, darauf mit kochendem Alkohol Margarinsäure und Ölsäure daraus auszieht und den Rückstand mehrere Male nach einander mit kleinen Mengen Äthers behandelt, der Elain auflöst. Das, was nun zurückgeblieben ist, schiesst aus einer im Kochen gemachten Auflösung beim Erkalten an. Es giebt bei der Verseifung nur Margarinsäure, die bei $+ 60^0$ schmilzt, aber keine Spur von Ölsäure. Das Palmöl zeigt ausserdem noch eine andere Eigenthümlichkeit. Margarinsäure, Ölsäure und Glycerin entwickeln sich darin in kleiner Menge allmälig von selbst, ohne dass eine Base dabei einwirkt. In dem frischeren Öl, welches bei $+ 27^0$ schmilzt, fand sich bei ihren Versuchen $\frac{1}{3}$ von seinem Gewicht an fetten

Säuren, in einem älteren, dessen Schmelzpunkt + 31° war, fand sich die Hälfte des Fetts in Glycerin und fette Säuren zersetzt, und in einem anderen, dessen Schmelzpunkt + 36° war, waren $\frac{4}{5}$ auf diese Weise in Glycerin und Säuren geschieden. Das Glycerin kann durch Schütteln mit heissem Wasser ausgezogen werden, wobei es sich darin auflöst; aus frischem Öl kann es jedoch in viel grösserer Menge erhalten werden, als aus altem, indem es sich darin mit der Zeit zersetzt und dabei Veranlassung zur Bildung einer anderen fetten Säure zu geben scheint, zu der nämlich, welche bei der trocknen Destillation von Talg erhalten wird und die in manchen ihrer Verhältnisse der Benzoësäure gleicht, und welche in Frankreich Acide sebacique genannt wird. Die Ursache des freiwilligen und mit der Verseifung identischen Processes, dem das Palmöl mit der Zeit unterworfen ist, liegt ihrer Meinung nach in dem katalytischen Einfluss irgend eines in dem Palmöl enthaltenen fremden Körpers, dessen Isolirung ihnen jedoch noch nicht geglückt ist.

Das feste Fett, welches sich aus verschiedenen Ölen absetzt, hat gewöhnlich einen verschiedenen Schmelzpunkt. Man hat dieses dadurch erklärt, dass das Elain ungleich vollkommen daraus abgeschieden sei. Aber Pelouze und Boudet haben gefunden, dass es von festen Verbindungen zwischen Margarin oder Stearin und Elain in bestimmten Verhältnissen ausgemacht wird. Das, was sich aus Baumöl absetzt, besteht aus Margarin und Elain, und schmilzt bei + 20°, während dagegen das feste Fett aus Cacaoöl aus Stearin und Elain besteht. Der Beweis dafür ist aus dem

Digitized by Google

Umstande hergeleitet, dass sowohl reines Stearin als auch reines Margarin und zwar jedes für sich nichts anderes geben, als Talgsäure oder Margarinsäure, während hier das eine Margarinsäure und Ölsäure, und das andere Stearinsäure und Ölsäure liefert, und dass diese Säuren denselben Schmelzpunkt haben, wie Gemische der reinen Säuren in gleicher Proportion. Daraus kann dann die relative Quantität von Elain und Margarin oder Stearin berechnet werden.

Margarin und Stearin geben keine Spur von Elaidin mit rauchender Salpetersäure. Sind sie auf diese Weise mit Elain verbunden, so verwandelt sich dieses in Elaidin, und das neue Product hat denselben Schmelzpunkt, wie ein in gleicher Proportion gemachtes Gemisch von Margarin oder Stearin mit Elaidin. Durch den Verseifungs-Process entsteht daraus ein Gemisch von den beiden Säuren, die leicht durch ihre ungleiche Leichtlöslichkeit in Alkohol und durch vorsichtige Beachtung ihrer ungleichen Krystallisation daraus geschieden werden können.

Das Elaidin, behandelt mit einem grossen Überschuss von rauchender Salpetersäure, giebt nicht mehr Elaidinsäure, sondern einen flüssigen ölartigen Körper, der Stickstoff enthält. Säuren ziehen daraus kein Ammoniak aus; aber durch Behandlung mit kaustischem Alkali entwickelt sich Ammoniak daraus, indem dabei der Körper in eine mit dem Alkali verbindbare Säure metamorphosirt wird.

Hoffentlich habe ich Gelegenheit, in dem nächsten Jahresberichte der Versuche und Analysen zu erwähnen, auf welche diese allgemeinen Resultate gegründet sind.

Digitized by Google

Cocin und Cocinsäure.

Brandes*) hat ebenfalls das Cocosöl untersucht und gefunden, dass das feste Fett darin nicht Stearin oder Margarin ist, aber er hat es nicht für Elaidin erkannt, sondern hat ihm den Namen *Cocin* gegeben. Aus seiner Beschreibung der Eigenschaften erkennt man jedoch Elaidin, mit geringen Verschiedenheiten von den im Jahresb. 1834 S. 286 angegebenen Eigenschaften, die vielleicht einer unvollkommenen Reinheit zugeschrieben werden können, entweder des dort beschriebenen künstlichen oder des hier behandelten natürlichen. Die durch Verseifung daraus hervorgebrachte Säure nennt er *Cocinsäure*. Die von **Liebig** mit dieser Säure, so wie sie in ihren Barytsalz enthalten ist, angestellte Analyse stimmt mit der von **Laurent** im letzten Jahresberichte S. 302, angeführten Analyse der krystallisirten Elaidinsäure auf folgende Weise überein:

	Laurent	Liebig
Kohlenstoff . .	76,50	76,40
Wasserstoff . .	12,17	12,27
Sauerstoff . . .	11,33	11,33.

Es ist also klar, dass das Barytsalz das Wasseratom der krystallisirten Säure zurückgehalten hat. Dagegen weichen **Brandes**'s eigne Analysen der krystallisirten Cocinsäure höchst bedeutend von denen von **Laurent** ab.

Brandes hat auch das Cocin analysirt, aber mit Abweichungen in dem Kohlenstoffgehalt im Maximum und Minimum von 68,35 bis 71,85 Procent Kohlenstoff. Ich halte es also für überflüssig, die detaillirten Resultate dieser Analysen,

*) Archiv der Pharmac. XV. p. 115 und daraus im Pharm. Centralblatt 1838 p. 752.

so wie die davon hergeleitete Berechnung anzuführen.

Er hat ferner die Eigenschaften mehrerer elaidinsauren Salze untersucht, in welcher Beziehung ich auf seine Abhandlung verweisen muss.

Wachs. Hess*) hat das Wachs analysirt. Er ist zu Resultaten gekommen, die von Marchand**) und von van der Vliet***) bestätigt worden sind, und welche die Lehre von der Zusammensetzung des Wachses auf einen hohen Grad von Einfachheit zu reduciren scheinen. Hess hatte gefunden, dass, wenn Stärke aus Roggenmehl zur Bereitung der Zuckersäure mit Salpetersäure angewandt wird, man stets eine Portion Fett auf der Oberfläche der Flüssigkeit findet, welches nach dem Erkalten dem Wachs gleicht. Hess hielt es für Wachs, was sich mit der Stärke aus dem Roggen gefällt habe. Er analysirte es und fand es zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff . . .	73,67
Wasserstoff . . .	12,14
Sauerstoff	14,19.

Hess bereitete nun von frischem Wachs, aus einem eben herausgenommenen Wachskuchen, Myricin, d. h. den Bestandtheil des Wachses, welcher in Alkohol höchst schwerlöslich ist. Dieses wurde analysirt und auf folgende Weise zusammengesetzt gefunden, wobei ich Marchand's und van der Vliet's Analysen hinzufüge:

	Hess		Marchand		v. d. Vliet		Atome	Berechn.
Kohlenstoff	81,52	81,44	81,18	81,50	81,57	81,62	20	81,38
Wasserstoff	13,23	13,37	13,32	13,32	13,57	13,52	40	13,28
Sauerstoff .	5,25	5,19	5,20	5,18	4,86	4,86	1	5,34.

*) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 411.

**) Daselbst pag. 418.

***) Bulletin des Sc. Ph. et Nat. en Neerlande I. p. 134.

Gelbes Wachs, durch Waschen mit Äther von Farbstoff befreit und analysirt, gab dasselbe Resultat, und das, was der Äther davon gelöst hatte, besass nach der Abscheidung aus dem Äther und Abscheidung des Gelben, eine gleiche Zusammensetzung. Daraus schliesst Hess, dass das Wachs ein ungemischter Körper sei, zufälligerweise verunreinigt durch Farbstoff und einen höheren Oxydationsgrad desselben Radicals ($20C + 40H$), der gerade das bei der Bereitung der Zuckersäure erhaltene Wachs sei, dessen Zusammensetzung er auf folgende Weise berechnet:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	73,67	20	73,55
Wasserstoff . .	12,14	40	12,00
Sauerstoff . .	14,19	3	14,45.

Dieses Wachs ist das von Oppermann analysirte brasilianische Wachs $C = 72,77$, $H = 12,63$ und $O = 15,20$, und wird von Hess Cerainsäure genannt; aber er hat nicht angegeben, aus welchem Grunde er es Säure nennt. Van der Vliet analysirte weisses Wachs und fand darin:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	80,157	15	79,98
Wasserstoff . .	13,091	30	13,05
Sauerstoff . . .	6,752	1	6,97.

$= C^{15}H^{30}O$, was auch $5C^{20}H^{40}O + C^{20}H^{40}O^3$ giebt. Hess betrachtet das weisse Wachs als mit dem höheren Oxydationsgrade vermischt und hat es deshalb nicht analysirt.

Marchand stellt folgende Vergleichung auf:

Ozokerit (das Radical des Wachses) $C^{20}H^{40}$

Bienenwachs . . . . $C^{20}H^{40} + O$

Digitized by Google

Brasilianisches Wachs (Cerainsäure) $C^{20}H^{40}+3O$
Japanisches Wachs*) . . . . $2C^{20}H^{40}+9O$.

Diese Zusammenstellung ist von grossem Interesse und scheint die Frage über die Natur des Wachses zu einem hohen Grad von Einfachheit zu bringen. Inzwischen ist es nicht genug zu analysiren und zu rechnen; dies kann allerdings schöne Theorien geben, aber sie werden oft nicht ganz richtig.

Erinnern wir uns, dass das Wachs nicht ein rein vegetabilisches Product ist, sondern dass es durch die Organe der Bienen gegangen ist, bevor es von dem Insect zum Bau der Zellen verwandt wurde, dass ein anderes Fett thierischen Ursprungs, Sperma ceti, bei der Behandlung mit Alkali verseift wird, mit Zurücklassung eines nicht verseifbaren Bestandtheils, der die Basis für die Säuren war, welche das Alkali aufgenommen hat, und dass zufolge zuverlässiger Versuche die Verseifung partiell auch bei dem Wachse stattfindet, wobei dieses einen nicht verseifbaren Körper zurücklässt, der nach Ettling's Analyse eine andere Zusammensetzung hat, allerdings nicht sehr verschieden von der des Wachses nach den angeführten Analysen, nämlich $C^{18}H^{38}O$, der aber, wenn man der Genauigkeit des Resultats trauen darf, von $C^{20}H^{40}$ doch um 2 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff abweicht, so ist es wohl wahrscheinlich, dass das Wachs eine Verbindung oder ein Gemisch von einem nicht verseifbaren Körper mit einem anderen sein kann, der aus einer fetten Säure

*) Dieses Wachs besteht nach Oppermann's Analyse aus C = 70,97, H = 12,07, O = 16,96.

besteht, die mit einem organischen Oxyd verbunden ist, und die also durch Alkali verseift werden kann. **Boudet** und **Boisenot** haben gezeigt, dass auf diese Weise eine fette Säure gebildet wird, welche sie für Margarinsäure gehalten haben. Nach der Base, mit der sie in dem Wachse verbunden ist, vergassen sie zu forschen. Nachdem **Dumas** und **Peligot** die Zusammensetzung des Verseifbaren im Sperma ceti ausgemittelt haben, worin das nicht verseifbare Fett, das Äthal, gerade die Base ist, veranlasste ich L. **Svanberg** zu einer Untersuchung des Wachses von diesem Gesichtspunkte aus, die zwar noch nicht ganz vollendet ist, durch welche aber ausser allem Zweifel gesetzt wurde, dass das Wachs einen verseifbaren Bestandtheil enthält, und dass die Basis, welche dabei abgeschieden wird, nicht Glycerin ist, sondern ein anderer Körper, welchen zu isoliren **Svanberg** auch glückte. Durch die angeführten Analysen können wir unsere Kenntniss von der Zusammensetzung des Wachses also noch nicht als vollständig betrachten.

Flüchtige Öle. Zusammensetzung einiger derselben.

Kane*) hat Analysen einiger flüchtigen Oele mitgetheilt, wobei er eine grössere Arbeit über diese Klasse von Körpern beabsichtigte, die aber nicht vollendet worden ist. Die Öle wurden so viel es möglich war durch Umdestillirung und durch Aufsuchen eines bestimmten Kochpunktes gereinigt. Er führt an, dass der Kochpunkt der flüchtigen Öle selten richtig constant erhalten werden kann, sondern oft um einige Grade variire. Wenn das Öl bei einer Temperatur zu kochen

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 155.

Digitized by Google

anfängt, so steigt diese allmälig 5 bis 6 Grade. Lässt man es dann abkühlen und erhitzt es wieder, so fängt das Kochen bei dem niedrigeren Kochpunkt an und erhöht sich dann allmälig. Sehr oft färbt sich dabei der Rückstand in der Retorte, was eine anfangende Zersetzung andeutet. Alle Proben wurden mit vieler Sorgfalt über Chlorcalcium mehrere Male wiederholt getrocknet.

Rosmarinöl. Specif. Gewicht = 0,8854 bis 0,8875. Kochpunkt $+167^{\circ}$ bis $+170^{\circ}$. Zusammensetzung:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	83,49	83,31	45	83,63
Wasserstoff . .	11,66	11,66	76	11,54
Sauerstoff . . .	4,85	5,05	2	4,83.

$= 9C^5 H^8 + 2\dot{H}$. $C^5 H^8$ ist das Verhältniss, nach welchem Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Terpenthinöl enthalten sind. Mit der Annahme von 2 Atomen Wasser in der Formel sollte nur gezeigt werden, in welcher Beziehung die Zusammensetzung dieses Öls zu der des Therpenthinöls steht. Wird Rosmarinöl mit Schwefelsäure geschüttelt, so wird die Säure schwarz, aber dabei bildet sich eine Verbindung der Schwefelsäure mit einem organischen Körper, die von freier Schwefelsäure durch kohlensauren Kalk oder Baryt abgeschieden werden kann. Wird das Gemisch destillirt, so geht ein flüchtiges Öl über, welches aromatisch und etwas lauchartig riecht, ein specif. Gewicht von 0,8678 besitzt und bei $+173^{\circ},33$ kocht. Es hat die procentische Zusammensetzung des Terpenthinöls. Die Schwefelsäure hat also die 4 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff weggenommen, welche in der Formel als Wasser bezeichnet wurden.

Öl aus Origanum vulgare, mehrere Male umdestillirt, wird am Ende von 0,8673 specif. Gewicht und von ziemlich constantem Kochpunkte bei + 167° erhalten. Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	86,33	50	86,48
Wasserstoff . .	11,44	80	11,27
Sauerstoff . . .	2,48	1	2,25

$= 10C^5H^8 + O$. Das Öl mit einer Einmischung von Stearopten gab $C = 84,48$, $H = 10,80$, $O = 4,72$. Das Steraopten enthält also mehr Sauerstoff als das Eläopten.

Pfeffermünzöl, durch wiederholte Umdestillirungen von Stearopten befreit, hatte 0,8993 specif. Gewicht und kochte zwischen + 188° und + 193°,5. Zusammensetzung:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	77,29	78,06	77,81	21	78,14
Wasserstoff . .	12,11	12,32	12,01	40	12,12
Sauerstoff . . .	10,60	9,62	10,18	2	9,74.

$= C^{21}H^{40}O^2$.

Dies weicht von Blanchet's und Sell's Resultat ab, welche die Formel zu $C^{15}H^{20}O$ berechneten. Kane vermuthet, dass das von ihnen untersuchte Öl Terpenthinöl enthalten habe, womit dieses Öl oft verfälscht wird.

Das *Stearopten des Pfeffermünzöls* ist von Walter*) analysirt worden. Er fand dafür vollkommen dieselbe Formel, wie vor ihm Blanchet und Sell, so wie auch Dumas, nämlich $C^{20}H^{40}O^2$. Ein einziges Atom Kohlenstoff unterscheidet also diese Öle von einander. Das specif. Gewicht die-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 103.

ses Stearoptens in Gasform fand Walter = 5,62. Wenn 10 Vol. Kohlenstoff, 20 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff sich zu 2 Vol. verdichten, so wiegt es nach der Rechnung 5,453.

Walter destillirte dieses Stearopten mit wasserfreier Phosphorsäure, die er dem geschmolzenen Öl zusetzte, so lange sich das Gemisch bei neuem Zusatz erhitzte, und rectificirte es über eine neue Portion Säure, wobei ein farbloses und durchsichtiges Öl erhalten wurde, das bei + 163° kochte. Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	87,53	20	87,18
Wasserstoff . .	12,85	36	12,82,

$= C^{20} H^{36}$. Er nennt es Menthén. Specif. Gewicht in Gasform = 4,93 bis 4,94. Wenn 10 Vol. Kohlenstoff und 18 Vol. Wasserstoff sich zu 2 Vol. verdichtet haben, so wiegt es 4,833.

Wir kommen nun wieder zu Kane's Versuchen:

Öl aus Mentha Pulegium. Specif. Gewicht nach der Rectification = 0,8955. Kochpunkt zwischen + 182° und + 188°. Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	79,0	10	79,30
Wasserstoff . .	10,9	16	10,35
Sauerstoff . . .	10,1	1	10,35,

$= 2C^5 H^8 + O$. Der Unterschied in dem Wasserstoffgehalt nach dem Versuch und der Rechnung ist gar zu gross. Bei einem anderen Versuch wurden 10,8 Wasserstoff erhalten. Die Formel ist also wahrscheinlich nicht richtig.

Öl aus Mentha viridis hatte rectificirt ein spe-

Digitized by Google

cif. Gewicht von 0,876 und den Kochpunkt ziemlich constant bei + 159°. Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	85,44	35	85,67
Wasserstoff . .	11,19	56	11,55
Sauerstoff . .	3,37	1	3,18,

$= 7\ C^5 H^8 + O$.

Lavendelöl gehört wegen seines grossen Gehalts an Stearopten zu den Ölen, die am schwierigsten rein darzustellen sind. Eine fractionirte Destillation liefert das Destillat von variirendem specif. Gewicht, Kochpunkt und Zusammensetzung. Eine Probe von 0,8745 specif. Gewicht und + 185° Kochpunkt wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	75,77	15	75,5
Wasserstoff . .	11,73	28	11,5
Sauerstoff . .	12,50	2	13,0,

was nahe mit de Saussure's Analyse übereinstimmt, welche die Formel zu $3C^5 H^8 + 2\dot{H}$ gab

Lavendelöl, Rosmarinöl und Terpenthinöl geben mit Schwefelsäure eigne Säuren. Ob diese von allen dieselbe Säure ist, oder ob sie verschiedene Säuren geben, ist nicht ausgemittelt. Die Säure des Terpenthinöls ist in Betreff ihrer Zusammensetzung durch die Analyse des Kalksalzes bestimmt worden, welches aus $\dot{Ca}\,\ddot{S}\,C^{20} H^{32}$ zusammengesetzt gefunden wurde.

Terpenthinöl-hydrat. Hertz*) hat eine Methode zur Hervorbringung des krystallinischen Körpers angegeben, welcher Terpenthinölhydrat genannt worden ist. Man lei-

*) Poggendorff's Ann. XLIV. p. 190.

Digitized by Google

tet Salzsäuregas in Terpenthinöl, bis das salzsaure Terpenthinöl auszukrystallisiren anfängt, kühlt das Gemisch stark ab, lässt es dann so 12 Stunden lang stehen und giesst darauf das Liquidum von dem Angeschossenen ab. Das Flüssige wird in eine Flasche zusammen mit Wasser gegossen und bei Seite gesetzt. Nach einiger Zeit ist die Oberfläche der Flüssigkeit und die innnere Seite der Flasche mit Krystallen bekleidet, die zuweilen gelblich und zuweilen farblos sind; durch Krystallisirung aus Alkohol werden sie farblos erhalten. Sie bilden schiefe vierseitige und vierseitig zugespitzte Prismen und bestehen nach Mitscherlich's Analyse aus $C^{10}H^{22}O^{3}$, d. h. sie haben die schon früher bekannte Zusammensetzung.

Ich führte im Jahresberichte 1835 S. 293 und 295 die sehr verschiedenen analytischen Versuche über das elektronegative Nelkenöl von Dumas und Ettling an. Dumas hatte nur ein Öl gefunden, zusammengesetzt nach der Formel $C^{20}H^{26}O^{5}$. Ettling hatte 2 Öle gefunden, die durch Alkali geschieden werden konnten, von denen das eine, welches sich nicht mit dem Alkali verbindet, aus $C^{10}H^{16}$ bestand oder nach der für Terpenthinöl, Cedroöl und mehrere andere Öle gemeinschaftlichen Formel zusammengesetzt war, und das andere, welches Ettling Nelkensäure nannte, nach der Formel $C^{24}H^{30}O^{5}$ zusammengesetzt war. Dumas hat sich erst jetzt darüber erklärt*). Die Ursache, dass er nicht mehr als ein Öl gefunden hatte, war, dass die Nelken, aus denen das Öl abdestillirt wurde, vorher mit Weingeist behandelt Nelkenöl.

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 151.

worden waren, um Caryophyllin daraus auszuziehen, so dass sie bei der Destillation nur das saure Öl lieferten. Dabei ist es jedoch unbegreiflich, dass der Weingeist nicht auch dieses ausgezogen hatte, weil es darin löslicher ist, als das sauerstofffreie Öl. Er führt nun eine neue Analyse des nelkensauren Kali's an = $\dot{K} + 2C^{20}H^{24}O^5$, aber er hat 1 Procent Kohlenstoff zu wenig und 0,4 Procent Wasserstoff zu viel erhalten, als dieser Formel entspricht. Die Nelkensäure selbst gab bei der Analyse:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	70,0	69,97	20	70,1
Wasserstoff . .	7,1	7,23	24	6,8
Sauerstoff . . .	22,9	22,80	5	23,1.

Bei 2 Versuchen fand er das specif. Gewicht der Nelkensäure in Gasform = 6,4. Nach der Formel muss es 6,07 wiegen.

Liebig hat in seinem Laboratorium diese Säure wiederum von Böckmann*) analysiren lassen, welcher Ettling's Versuche bestätigt hat, so wohl in Rücksicht auf beide Öle als auch auf die Zusammensetzung der Nelkensäure, welche zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Böckmann	Ettling	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	72,696	72,633	24	72,75
Wasserstoff . .	7,434	7,437	30	7,42
Sauerstoff . . .	19,870	19,929	5	19,83.

Böckmann macht auf die Schwierigkeit aufmerksam, den ganzen Kohlenstoffgehalt zu verbrennen, was wahrscheinlich Dumas irre geführt hat. Nach Ettling's Formel muss das Gas ent-

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 155.

Digitized by Google

weder 6,92 oder 6,18 wiegen, bei der Annahme, dass die freie Säure $C^{24}H^{28}O^5 + \dot{H}$ ist. Im ersten Falle wird vorausgesetzt, dass die Bestandtheile der Säure dasselbe Volum einnehmen, wie der darin enthaltene Sauerstoff, d. h. 4 Vol., und dass sie sich mit 2 Vol. Wasser verbunden habe zu 4 Vol. wasserhaltiger Säure. Im letzten Falle wird ein Bruch in der Verdichtung des Volums des Wassers vorausgesetzt, nämlich von 2 zu $\frac{1}{2}$ Vol. so dass 4 Vol. Säure und 2 Vol. Wasser sich zu $4\frac{1}{2}$ Vol. condensirt haben. Die Zusammensetzung der Nelkensäure ist also noch sub judice.

Zimmetöl.

Apjohn*) hat eine Verbindung des Zimmetöls mit Jod und Jodnatrium untersucht. Sie hatte sich in einem Arzeneimittel gebildet und wurde nachher absichtlich auf folgende Weise bereitet: 1 Gallon Zimmetwasser (destillirt aus 2 Pfund Rinde von Laurus cassia mit 2 Gallonen Wasser bis 1 Gallon übergegangen war) wurde bis zu 0° abgekühlt und mit 4 Unzen Jodkalium und 40 Gran Jod, zusammen aufgelöst in der kleinsten Menge Wassers, versetzt. Die Flüssigkeit wird trübe und giebt einen braunen Niederschlag, welcher innerhalb einer Minute krystallinisch wird, und eine Weile fortfährt sich zu vermehren. Die Flüssigkeit enthält dann nur noch den Überschuss von Jodkalium und wird von den Krystallen abgegossen. Die Krystalle werden gesammelt und ausgepresst. Hat das Gemisch eine höhere Temperatur als 0°, so fällt die Verbindung in braunen Flocken nieder, und in der Lösung bleibt viel davon zurück.

---

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 168.

Digitized by Google

Die Krystalle sind haarfeine, vierseitige Prismen mit vierseitiger Zuspitzung, besitzen eine broncebraune Farbe und Metallglanz. Ihr Geschmack ist scharf, nach Jod und Zimmet. Sie lösen sich in Alkohol und Aether, und werden daraus wieder krystallisirt erhalten. Wasser zersetzt sie, es zieht Jodkalium aus und fällt ein jodhaltiges Zimmetöl. Bei + 22°,5 schmelzen die Krystalle zu einem dunklen Liquidum, welches bei niedrigerer Temperatur wieder krystallinisch erstarrt. Bei stärkerer Erhitzung sublimirt Jod während sich ein nach Zimmet riechender Dampf entwickelt, worauf Jodkalium, durch Kohle geschwärzt, zurückbleibt. Metalle, auch Quecksilber vereinigen sich, wenn sie mit der Lösung der Krystalle in Alkohol oder dem Gemisch derselben mit Wasser behandelt werden, mit dem Jod und das Öl wird abgeschieden. Auch Stärke scheint das Jod wegzunehmen und bläut sich damit. Salzbasen setzen auch das Öl in Freiheit und nehmen das Jod nach den gewöhnlichen Gesetzen auf. Bei der Analyse wurde es bestehend gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Jodkalium . .	12,55	1	12,26
Jod	28,14	6	28,08
Zimmetöl . .	59,30	6	59,66

$= KJ + 3\,(2C^{18}H^{16}O^{2} + J)$. Apjohn's Berechnung ist gemacht nach Dumas's Analyse des Zimmetöls und nach dem Atomgewicht 1675,72. Bekanntlich hat Mulder gezeigt, dass das Zimmetöl $= C^{20}H^{22}O^{2}$ und sein Atomgewicht $= 1866{,}036$ ist. Dieses macht eine kleine Abweichung in dem Resultat von der Rechnung.

Digitized by Google

Favrot*) hat gezeigt, dass das riechende flüchtige Öl von Syringa vulgaris aus den frischen Blumen nach der von Robiquet für die Jonquillen angewandten Methode (Jahresb. 1837 S. 229) mit Aether ausgezogen werden kann. Man bekommt 2 Schichten von Flüssigkeiten, wovon die eine der Pflanzensaft und die andere eine Auflösung des flüchtigen Öls und Pflanzenwachses in Aether ist. Beim Verdunsten der letztern setzt sich das Wachs ab und das Öl kann abgegossen werden in Gestalt einer gelblichen, wohlriechenden Auflösung von Wachs in Öl. Das Öl dunstet davon bald ab und das Wachs bleibt in fester Gestalt zurück. Favrot hielt dies für eine Verwandlung des Öls in Wachs. Auch zog er aus den Blumen einer Mimosenart (Acacie blanche) das riechende Öl, verunreinigt mit einem gelben Wachs, auf dieselbe Weise aus.

Flüchtiges Öl aus den Blumen von Syringa vulgaris.

Cahours**) hat das Fuselöl aus Kartoffeln mit wasserfreier Phosphorsäure mehrere Male destillirt und rectificirt und dadurch ein anderes Öl von aromatischem Geruch erhalten, welches leichter als Wasser war und bei + 160° kochte. Drei übereinstimmende Analysen zeigten, dass es nach der, für so viele polymerische Verbindungen gemeinschaftlichen Formel CH^2 zusammengesetzt ist. Sein Gas wog 5,06. Wenn es aus 5 Vol. gasförmigen Kohlenstoff und 10 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Vol., besteht, so wiegt es 4,902. Cahours hält die Hervorbringung dieses Öls für einen Beweis, dass das Fu-

Fuselöl aus Kartoffeln.

*) Journ. de Ch. med. 2 Ser. IV. pag. 212.

**) Comptes Rend. 1838. 1 Sem. pag. 656.

selöl der Kartoffeln, welches nach **Dumas** aus $C^5H^{12}O$ besteht, ein Alkohol sei. Dies beweisen die Versuche eben so wenig, als Campher, Pfeffermünzstearopten, Lavendelöl und Rosmarinöl Alkoholarten sind, weil gleiche Äquivalente Sauerstoff und Wasserstoff mit Zurücklassung eines Kohlenwasserstoffs abgezogen werden können.

Perubalsam. Über die Zusammensetzung des Perubalsams sind nicht weniger als drei besondere Arbeiten bekannt gemacht worden. **Richter** *) hat daraus acht neue Körper abgeschieden, denen er sämmtlich neue Namen gegeben hat. Diese Angaben veranlassten eine Revision von **Plantamour** **), welcher zeigte, dass **Richter's** Versuche nicht mit besonderer Zuverlässigkeit gemacht worden seien. **Plantamour** erhielt davon verschiedene Resultate, die nach **Plantamour's** Äusserung besser mit den Versuchen von **Fremy** übereinstimmen, worüber er unterdessen Nachricht erhalten hatte, und welche **Fremy** ***) nachher der Academie der Wissenschaften in Paris mitgetheilt hat. Um hierbei nicht unvollständige, in einem folgenden Jahresberichte zu rectificirende Nachrichten zu geben, werde ich jetzt bloss anführen, was **Fremy** aus seinen Versuchen im Allgemeinen schliessen zu können glaubt, und die Einzelheiten einer zukünftigen Mittheilung vorbehalten. Die natürlichen Balsame bestehen aus 2 Körpern. Der eine flüssige und dem Elain der Fettarten analoge hat den Namen *Cinnaméin*

---

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 167.

**) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 320.

***) Comptes Rend. 1838, 2 Sem. 699 und 826.

Digitized by Google

erhalten. Durch kaustisches Kali wird er in Zimmetsäure und in einen flüchtigen Stoff, der krystallisirt und welchen er *Peruvin* genannt hat, zersetzt.

Der andere ist krystallinisch und Dumas's Cinnamyl, $C^{18}H^{16}O^{2}$. Die Säure, welche man in den natürlichen Balsamen für Benzoësäure gehalten hat, ist nicht Benzoësäure, sondern Zimmetsäure, $C^{18}H^{14}O^{3} + \dot{H}$.

In dem Tolubalsam sind dieselben Bestandtheile enthalten.

Harze. Zusammensetzung derselben. Betulin.

Hess*) hat das Betulin analysirt, und er ist durch das Resultat zu einer Zusammenstellung der Zusammensetzung der Harze geführt worden, welche für sie dieselbe Art von Analogie in der Zusammensetzung anzuzeigen scheint, wie die, welche ich im letzten Jahresberichte S. 303 für die fetten Säuren hervorhob.

Das Betulin wird auf folgende Weise erhalten: die geraspelte Birkenrinde wird mit Wasser ausgekocht, getrocknet und darauf mit Alkohol gekocht, worin sich das Betulin auflöst und in Gestalt eines weissen Pulvers niederfällt. Es wird dann in Aether aufgelöst und mehrere Male umkrystallisirt. Das Betulin kann durch Sublimation nicht sicher gereinigt werden, weil es partiell zersetzt wird und es sich nur in einem Luftstrom sublimirt erhalten lässt. Aus Aether schiesst es in warzenförmigen Massen an. Es schmilzt bei + 200° zu einem farblosen durchsichtigen Liquidum. Für die Analyse wurde sublimirtes Betulin

*) Bulletin Scientif. de l'Ac. des Sc. de St. Petersbourg T. IV.

aus Aether umkrystallisirt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	81,64	81,30	40	81,11
Wasserstoff . .	10,97	10,99	66	10,92
Sauerstoff . . .	7,39	7,71	3	7,77,

$= C^{40}H^{66} + 3O$. Atomgewicht = 3769,225.

Elemi. Die Analogie in der Zusammensetzung mit dem krystallisirten Harze aus Elemi veranlasste eine neue Analyse von diesem, die ein Resultat gab, welches sich dem von Rose (Jahresb. 1836, S. 317, bei der Analyse desselben Harzes erhaltenen zwar etwas nähert, welches aber hinreichend davon abweicht, um die Vermuthung zu veranlassen, dass dieses krystallinische Harz nur erst nach vielen Umkrystallisirungen rein erhalten wird, wo er dann folgendes Resultat erhielt:

Kohlenstoff . .	85,36	85,06	40	85,66
Wasserstoff . .	11,51	11,54	66	11,53
Sauerstoff . . .	3,13	3,40	1	2,81,

$= C^{40}H^{66} + O$ *). Dies ist dieselbe Formel, welche der von Laurent angestellten Analyse vom krystallisirten Anime entspricht (Jahresber. 1839. S. 365). Dieselbe Formel giebt auch Dumas's Analyse des Harzes aus Arbol a brai (C — 85,66, H — 11,33, O — 3,00), so dass man annehmen kann, dass dieses krystallinische Harz ein in mehreren Pflanzen vorkommender Körper ist.

*) H. Rose hat mir brieflich mitgetheilt, dass er seine Analysen mit diesem Harz wiederholt und einerseits dasselbe Resultat wie Hess, anderseits aber auch krystallisirte Harze erhalten habe, welche 80,74, 80,5 und selbst nur 73,94 Procent Kohlenstoff enthielten, Die Ursache dieser Verschiedenheiten zu ermitteln war ihm noch nicht geglückt.

Vergleichen wir nun die Formeln dieser mit denen, welche aus den Analysen der Verbindung der isomerischen Pinusharze mit Basen folgen $= \dot{R} + C^{40} H^{60} O^{4}$, so zeigen sich wieder 40 Atome Kohlenstoff in dem Atom des Radicals.

Hess hat die Analyse des krystallisirten Harzes aus Copaivabalsam wiederholt. Ich stelle seine und Rose's Analyse hier neben einander: Copaivaharz.

	Hess	Rose	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	79,12	79,26	40	79,53
Wasserstoff .	10,01	10,15	62	10,06
Sauerstoff . .	10,87	10,59	4	10,41,

$= C^{40} H^{62} + 4 O$. Also wiederum 40 Atome Kohlenstoff.

Mulder hat das Anthiarharz, worauf ich weiter unten wieder zurückkomme, analysirt. Er giebt dafür die Formel $C^{16} H^{34} O$, die auf $2 C^{40} H^{60} + 5 O$ reducirt werden kann.

Hess hat ferner einen krystallisirten Körper analysirt, den er unter dem Namen Silvinsäure erhalten hatte und den er zusammengesetzt fand aus: Silvinsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	72,14	40	72,24
Wasserstoff . .	8,74	60	8,84
Sauerstoff . . .	19,12	8	19,92.

$= C^{40} H^{60} + 8 O$. Ich lasse dieses Resultat dahin gestellt sein. Nur eine Analyse wurde angestellt. Es wurde nicht das Atomgewicht durch Sättigung bestimmt. 8 Atome Sauerstoff zeigen, dass das Harz entweder 1 Atom Wasser enthält oder dass sein Atomgewicht doppelt so gross genommen worden ist. Hess nennt dieses Harz *Acide oxisilvique*.

Digitized by Google

Die Resultate dieser Untersuchungen sind im Folgenden zusammengestellt:

Krystallisirtes Harz aus Elemi
und Anime . . . . $= C^{40}H^{66} + O$
Betulin. . . . . $= C^{40}H^{66} + 3O$
Copaivaharz . . . . $= C^{40}H^{62} + 4O$
Anthiarharz . . . . $= 2C^{40}H^{60} + 5O$
Silvinsäure und Pinusharz . . $= C^{40}H^{60} + 4O.$

Hieraus zieht Hess den Schluss, dass die Radicale der Harzarten sich nur durch die Anzahl von Wasserstoff-Äquivalenten unterscheiden und dass wir mehrere Oxyde derselben Radicale kennen.

Eine gleiche Ansicht über die Zusammensetzung der Harze hat Johnston*) mitgetheilt. Seine Liste enthält folgende, zum Theil fossile Harze:

Middletonit . . . . $= C^{40}H^{44} + 2O$
Gummiguttiharz . . . . $= C^{40}H^{48} + 8O$
Guayaquilit . . . . $= C^{40}H^{52} + 3O$
β Harz des Copals . . . $= C^{40}H^{62} + 3O$
α Harz des Copals . . . $= C^{40}H^{64} + 4O$
Retinit von Highgate . $= C^{40}H^{64} + O.$

Anthiarharz. Mulder**) hat das Harz untersucht, welches in dem Upas anthiar (dessen Untersuchung ich weiter unten anführen werde) enthalten ist. Es wird daraus durch Kochen mit Alkohol erhalten, der beim Erkalten ein pulverförmiges Gemisch von Harz und Myricin absetzt, welches durch Aufgiessen von kochendem Wasser geschieden wird, auf dem das geschmolzene Myricin schwimmt, während das Harz auf dem Boden zurückbleibt.

---

*) L. and E. Phil. Mag. XIII. p. 474.

**) Bullet. des Sc. Phys. et nat. en Neerlande I, 52; auch Natuur en Scheikundig Archief 1837. 2, 242.

Digitized by Google

Die definitive Reinigung geschieht durch wiederholte Auflösung in kochendem Alkohol und Ausfällung beim Erkalten, wobei das Harz in farblosen Flocken erhalten wird. Es schmilzt bei $+60^0$ und giebt nach dem Erkalten einen durchsichtigen farblosen Körper, der vor dem Erhärten in Fäden gezogen werden kann. Es verträgt $+225^0$ ohne sich zu färben. Von Alkohol (30^0 Ph. Belg.) bedarf es bei $+20^0$ 324 Theile und bei der Kochhitze nur 44 Theile zur Auflösung. Von Äther bedarf es bei $+20^0$ nur $1\frac{1}{2}$ Theile zur Auflösung. Diese Lösungen sind farblose Firnisse. Wasser löst es nicht, aber es schmilzt darin bei $+80^0$. Schwefelsäure löst es auf und färbt sich damit gelb. Mit Salpetersäure giebt es eine gelbe Farbe. Salzsäure löst eine Spur davon auf. Es absorbirt kein Ammoniakgas. In einer schwachen und warmen Lauge von Kalihydrat vertheilt es sich in Fäden, von einer concentrirteren wird es aufgelöst. Bleizucker fällt seine Lösung in Alkohol nicht, wenn nicht Wasser zugesetzt wird. Der dann sich bildende Niederschlag gleicht einem Pflaster. Er wurde analysirt und aus 76,5 Harz und 23,5 Bleioxyd zusammengesetzt gefunden. Die Analyse des Harzes gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	83,023	83,129	38	83,04
Wasserstoff .	10,272	10,232	48	10,17
Sauerstoff . .	6,705	6,639	3	6,79,

$= C^{38}H^{48} + 3O$. Atomgewicht $= 4418{,}24$. Nach der Analyse des Bleisalzes fällt es zu 4555 aus. Inzwischen gestattet die Art, die Bleiverbindung hervorzubringen, keine Sicherheit, eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen darzustellen.

Es ist also möglich, dass **Hess's** vorhin angeführte Ansicht die richtige wäre.

Farbstoffe. **Chevreul** *) hat eine Fortsetzung seiner Versuche über die Veränderungen gefärbter Zeuge durch äussere Einflüsse (Jahresb. 1839 S. 367) mitgetheilt, welche vorzüglich den Einfluss der Wärme unter ähnlichen Umständen, wie bei den vorhergehenden Versuchen des Lichts, behandelt. Die Einzelheiten der Versuche sind zu weitläufig, um in diesem Jahresberichte aufgenommen werden zu können, ich will daher nur erwähnen, dass alle Versuche bestätigen, dass die Veränderungen, welche Wärme allein oder in Verbindung mit Reagentien ausübt, bei absoluter Abwesenheit von Sauerstoffgas nicht stattfinden und dass sie also nur durch dessen Mitwirkung vorgehen.

Indigo. In Frankreich hat man Indigo aus Polygonum tinctorium, welches das dortige Klima verträgt, darzustellen versucht **). Bis jetzt sind allerdings die Versuche in so weit geglückt, dass man Indigo erhalten hat, aber weder so rein, noch zu einem so billigen Preise, wie derselbe aus Ostindien bezogen werden kann.

Müller***) hat bemerkt, dass Indigo sich leicht in Kreosot löst und daraus nicht durch Alkohol niederfällt, aber wohl durch Wasser, worauf er mit Schwefelsäure kein so schönes Blau mehr giebt, sondern ein Blaugrau. Die mit Wasser gefällte Lösung ist blassroth. Dieses Verhalten verdient genauer untersucht zu werden.

*) Aus einem privatim mitgetheilten Abdruck aus den Abhandlungen der Französischen Academie der Wissenschaften.

**) Comptes Rend. 1838. 2. Sem. p. 699 und 826.

***) Archiv der Pharmacie XV. pag. 92.

Digitized by Google

Mulder *) hat mit dem bekannten Anthiargift eine ausführliche Untersuchung angestellt. **Blume** hatte während seines Aufenthalts auf Java den Saft von Anthiaris toxicaria gesammelt und ihn in einer wohlverschlossenen Flasche mit Alkohol vermischt, damit er nicht verderbe. Er übersandte ihn so **Mulder** zur Untersuchung, der den Inhalt der Flasche mit dem darin abgesetzten und in Alkohol unlöslichen Niederschlag ausleerte, zur Trockne verdunstete und den Rückstand analysirte. Er fand ihn bestehend aus: Upas Anthiar.

Albumin . .	16,14
Gummi . .	12,34
Harz	20,93
Myricin . .	7,02
Anthiarin. .	3,56
Zucker . . .	6,31
Extract . . .	33,70.
	100,00.

Der hauptsächlich giftige Bestandtheil, das *Anthiarin*, wurde durch Verdunstung der Alkohol-Auskochung des Rückstandes erhalten, die, nachdem sich beim Erkalten das Myricin und Harz daraus abgesetzt hatten, mit Wasser weiter gefällt, filtrirt und zur Syrupdicke abgedampft wurde; das aus diesem angeschossene Anthiarin wurde durch Wiederauflösung in Wasser und Umkrystallisirung rein dargestellt. Es krystallisirt in feinen, weissen Schuppen, ähnlich dem äpfelsauren Bleioxyd. Während des Anschiessens desselben aus Wasser sieht man Streifen aufsteigen, gleichwie Anthiarin.

*) Natuur en Scheikundig Archief 1837. 2, 242; und Bullet. des Sc. Phys. et Nat. I, 49.

Digitized by Google

bei dem Anschiessen von Salzen. Es ist geruchlos, schwerer als Wasser, schmilzt bei + 225° zu einem farblosen Liquidum, welches klar und durchsichtig wieder erstarrt. Bei + 245° fängt es an zersetzt zu werden. Gegen Lackmuspapier verhält es sich völlig neutral. Bei + 22°,5 löst es sich in 251 Theilen Wasser, 70 Theilen Alkohol und 2792 Theilen Äther. Von kochendem Wasser bedarf es nur 27,4 Theile zur Auflösung. An der Luft verändert es sich nicht. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braun. Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure lösen es ohne sichtbare Veränderung auf. Es wird auch von Alkalien aufgelöst. Mit Talkerde gekocht, nimmt die letztere nichts auf und scheidet auch nichts ab, sondern man erhält das Anthiarin unverändert wieder. Das krystallisirte Anthiarin enthält Krystallwasser, was in 2 Versuchen auf 100 Theile des bei + 112° getrockneten Anthiarins 13,44 und 13,48 Theile ausmacht. Das Anthiarin saugt kein Salzsäuregas ein, aber wohl Ammoniakgas, von dem es 5,3 Procent seines Gewichts aufnimmt. Das Anthiarin giebt bei der trocknen Destillation kein Ammoniak und es enthält keinen Stickstoff. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	63,414	63,089	14	63,13
Wasserstoff . .	7,484	7,392	20	7,37
Sauerstoff . . .	29,112	29,519	5	29,50,

$= C^{14} H^{20} + 5 O$. Atomgewicht = 1694,914. Mit der Annahme, dass das Anthiarin 2 Atome Wasser enthält, fällt das danach berechnete Atomgewicht zu 1677,66 aus. Das Anthiarin ist eins von den

Digitized by Google

kräftigsten Giften; 1 Milligramm in eine Wunde von einem Hund oder Kaninchen gebracht, tödtet das Thier innerhalb 10 bis 15 Minuten unter den gewaltsamsten Convulsionen. Die geringste einem lebenden Thier beigebrachte Menge hält Mulder für absolut tödtend, wiewohl dann mehrere Stunden darauf hingehen.

Die übrigen Bestandtheile sind nicht giftig. Der Zucker ist Rohrzucker, das Gummi stimmt mit dem Arabin überein. Das Extract dagegen ist giftig, wahrscheinlich in Folge eines Rückhalts von Anthiarin, welches nicht abgeschieden werden konnte, weder durch Kochen mit Magnesia noch mit Kohlenpulver. Die giftige Wirkung desselben war eben so kräftig, wie die des reinen Anthiarins, vermuthlich aus dem Grunde, weil es sich hier in einer leichtlöslichen Verbindung befindet. Das Myricin oder Anthiarwachs besass alle äusseren Eigenschaften des Myricins aus Wachs, aber eine davon verschiedene Zusammensetzung, nämlich:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	78,370	78,356	10	78,26
Wasserstoff . .	11,682	11,740	18	11,50
Sauerstoff . . .	9,948	9,904	1	10,24.

Otto*) hat angegeben, dass, wenn man zu einer Emulsion von gelbem Senf, die für sich allein nicht nach Senföl riecht, ein Paar Grammen Sinapin mischt, sich ein äusserst heftiger Geruch nach Senföl entwickelt, so dass also das Sinapin völlig dem Amygdalin analog ist, so wie der gelbe Senf den süssen Mandeln und der schwarze Senf den bittern. Sinapin.

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 220.

Dass hier jedoch noch etwas verborgen liege oder nicht richtig aufgefasst sei, erkennt man aus folgenden Angaben von Eduard Simon*): der weisse Senf giebt mit 94 procentigem Alkohol leichter und mehr Sinapin als schwarzer, aus welchem letztern das Sinapin schwierig abzuscheiden ist. Das Sinapin aus weissem Senf enthält viel Schwefel, während dagegen die in feinen Schuppen krystallisirende Substanz, die er in kleiner Menge aus schwarzem Senf (80 Gran aus 55 Pfunden) erhielt, mit Königswasser keine Spur von Schwefelsäure hervorbrachte.

Die allgemeine Erfahrung zeigt, dass gelber oder sogenannter weisser Senf scharf ist und auf der Haut Blasen zieht, gleichwie das Senföl, aber dass man bei der Destillation kein Senföl daraus erhält. Der schwarze Senf hat dieselbe Eigenschaft, aber er giebt Senföl bei der Destillation. Vereinigt man mit dieser Erfahrung Otto's Angabe, dass das Sinapin aus schwarzem Senf mit einer Emulsion von weissem Senf den reizenden Geruch des Senföls entwickelt, so ist es klar, 1) dass das Sinapin aus schwarzem Senf nicht identisch ist mit dem aus weissem Senf, und 2) dass das Scharfe und Blasenziehende eines Brei's von weissem Senf nicht derselbe Körper ist, wie das flüchtige schwefelhaltige Öl aus dem schwarzen Senf. Über diesen Gegenstand hat Simon eine Menge von Versuchen angestellt, die jedoch für die Aufklärung des Gegenstandes noch nicht zureichend zu sein scheinen. Er hat gefunden, dass das Scharfe in einer Emulsion von weissem Senf wäh-

*) Poggendorff's Ann. XLIII und XLIV. pag. 593.

Digitized by Google

rend dem Trocknen zerstört wird, was auch bei der Temperatur der Luft oder beim Erwärmen geschieht, und dass das davon abdestillirte Wasser nicht die geringste Spur von Senföl enthält.

Das Folgende ist, was man durch Aussuchen und Ordnen der zerstreuten Thatsachen in seiner sehr ausführlichen Abhandlung schliessen kann.

Wird weisser Senf vom Öl befreit, anfangs durch Pressen und darauf mit Äther, und nach der Abdunstung des Äthers mit Wasser zu einem Brei angerührt, so wird dieser Brei scharf, wie dies allgemein bekannt ist; wird dieser Teig dann mit Äther geschüttelt, so löst der Äther daraus den scharfen Stoff auf, und der Teig verliert seine blasenziehende Kraft; der scharfe Stoff ist also durch die Hinzukunft von Wasser neugebildet. Der Äther zieht Blasen oder macht eine rothe Entzündung auf der Haut. Wird der Äther abdestillirt, so bleibt eine extractförmige Masse zurück, in welcher der scharfe Stoff concentrirt ist. Der rückständige Brei giebt noch Sinapin mit Alkohol.

Die scharfe extractartige Masse gestattet nicht die Isolirung des scharfen Stoffs, er wird von der Luft, von Wasser und von Alkohol zerstört und in andere Körper verwandelt. Lässt man das Ätherextract einige Tage an der Luft stehen, so bilden sich darin kleine harte Krystallkörner. Nach 3 bis 4 Tagen ist diese Krystallisation beendet. Wird dann die Masse mit kaltem Spiritus behandelt, so bleiben diese Krystalle ungelöst zurück. Sie werden mit ein wenig alkalischer Lauge behandelt, um Harz daraus auszuziehen, welches noch darin zurückgeblieben sein kann. Dann wer-

den sie mit Wasser gewaschen und in mit Äther vermischtem Alkohol aufgelöst, während dessen Verdunstung das Aufgelöste in Gestalt eines weissen Pulvers niederfällt, von dem man die ätherfreie Mutterlauge abgiesst. Das Pulver wird durch Waschen mit ein wenig Salmiakgeist von den letzten Spuren des Harzes befreit. (Ob dies Spiritus salis ammoniaci c. calce oder vinosus der Preuss. Pharmacopoe ist, ist nicht angeführt worden). Er

Erucin. nennt diesen Körper *Erucin* und nimmt ihn als fertig gebildet in dem Senf an. Er ist unlöslich in Wasser und Alkali, schwerlöslich in Alkohol und leichtlöslich in Äther. Er enthält keinen Schwefel.

Wird das Ätherextract mit Wasser behandelt, so zieht dieses einen sauren Körper daraus aus, welcher nach der Verdunstung der Flüssigkeit in sehr gelinder Wärme als eine röthliche, krystallinische Masse zurückbleibt, aus welcher Äther ein wenig Harz auszieht. Darauf wird der Rückstand in Alkohol aufgelöst und die Auflösung durch Verdunstung krystallisirt. Dieser saure Körper,

Senfsäure welchen er *Senfsäure* nennt, wird bei der trocknen Destillation zersetzt, er giebt Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, saures Wasser und zuletzt Ammoniak. Das saure Wasser scheint Schwefelcyanwasserstoffsäure zu enthalten. Die unzerstörte Senfsäure bringt ebenfalls mit Eisenoxydsalzen dieselbe Färbung hervor, wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure. Die Säure ist schwerlöslich in Äther.

Wird das Ätherextract sogleich nach der Abdestillirung des Äthers in Alkohol aufgelöst, so erhält man eine nach Schwefelwasserstoff riechende Auflösung, welche Blei- und Silbersalze schwärzt.

Digitized by Google

Wird der Alkohol abgedunstet, so bekommt man ein flüssiges Harz und eine saure obenaufstehende Flüssigkeit. Diese enthält Senfsäure, und aus dem Harze, welches nichts von der Schärfe hat, kann durch Alkali mehr davon ausgezogen werden. Ob die Säure Schärfe hat, findet sich nicht angegeben.

Piria*) hat in Dumas's Laboratorium und unter dessen Leitung die Zusammensetzung und Metamorphosen des Salicins studirt. Aus seiner Arbeit sind mehrere Auszüge mitgetheilt worden. Krystallisirtes Salicin verträgt + 200° ohne etwas an Gewicht zu verlieren. Es besteht nach Piria's Formel in dem Zustande, worin es sich in Verbindung mit Bleioxyd vereinigt, aus $C^{21}H^{24}O^{9}$. Bei der Verbindung mit Bleioxyd werden 2 Atome Wasser abgeschieden, so dass das krystallisirte Salicin = $C^{21}H^{28}O^{11}$ ist. Die Bleioxydverbindung ist $C^{21}H^{24}O^{9} + \dot{P}b$. Die Analysen gaben: Salicin.

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	55,68	55,04	55,54	21	55,74
Wasserstoff . .	6,36	6,39	6,43	28	6,07
Sauerstoff . . .	37,96	38,57	38,03	11	38,19.

Das Bleisalz wurde aus einer Lösung des Salicins, die mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt worden war, erhalten, indem daraus ungefähr die Hälfte des Salicins mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag, gegen Luftzutritt geschützt, gewaschen und getrocknet wurde. Er sieht wie Stärke aus und verliert beim Erhitzen bis zu + 200° nichts an Gewicht. Er giebt das Salicin unverändert wieder, wenn man ihn mit

*) Comptes Rendus 1838. 1 Sem. 338. 622. 2 Sem. 935. Auch in Annal. de Ch. et de Ph. LXIX. p. 287.

Digitized by Google

Säuren zersetzt. Bei 4 Analysen gab er 63,36, 63,40, 63,63, 62,06 Procent Bleioxyd und bei 3 Verbrennungs-Analysen:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	60,57	60,16	60,02	21	60,49
Wasserstoff . .	5,68	5,93	5,88	24	5,63
Sauerstoff . . .	33,75	33,91	34,10	9	33,88,

Atomgewicht = 2657,0. Nach der Rechnung müssten 100 Theile des Bleisalzes 61,20 Procent Bleioxyd geben, was sehr viel von dem gefundenen abweicht. Es zeigt sich leicht, dass das Salicin $C^7 H^8 + 3O$, das Bleisalz eine Verbindung von 1 Atom Bleioxyd mit 1 Atom Salicin, und das krystallisirte Salicin $= 3 C^7 H^8 O^3 + 2 \dot{H}$ sein kann.

Von *Chlor* wird das Salicin je nach der Temperatur verschieden verändert. Wird das Salicin mit Wasser von ungefähr $+ 15^0$ vermischt und in das Gemisch ein Strom von Chlorgas eingeleitet, so löst sich im Anfange das Salicin auf, die Flüssigkeit wird sauer und pomeranzengelb, und nach einer Weile fangen kleine gelbe Krystallblättchen an sich abzusetzen. Diese werden von einem neuen Körper ausgemacht, der eigenthümlich unangenehm riecht, pfefferartig schmeckt, sich wenig in Wasser und in wasserfreiem Alkohol, aber leichter in Spiritus löst. Er schmilzt bei einer gewissen Temperatur zu einem gelblichen Liquidum. In höherer Temperatur verändert er sich, es entwickelt sich dabei Salzsäure, während ein farbloses ölartiges Liquidum übergeht und Kohle in der Retorte zurückbleibt. Er enthält 22,67 bis 23,27 Procent Chlor und ist zusammengesetzt aus:

Digitized by Google

	Gefunden			Atome	Piria's Berechnung	Atome	Neue Rechn.
Kohlenstoff . .	42,73	42,68	42,67	21	42,94	21	42,78
Wasserstoff . .	4,12	4,39	4,36	24	4,00	26	4,32
Sauerstoff } . .	53,15	52,93	52,97	11	29,41	11	29,59
Chlor . . } . .	—	—	—	4	23,65	4	23,59.

4 Atome Wasserstoff sind darin durch 4 Atome Chlor ersetzt. Eine rationelle Formel lässt sich daraus nicht abnehmen. Die gefundenen Zahlen entsprechen besser 26 Atomen Wasserstoff als 24 Atomen. Aber dann wäre Dumas's Substitutionsregel nicht erfüllt. Mit 26 Atomen Wasserstoff hat man $2C^7H^8O^5 + C^7H^8Cl^2 + \dot{H}$. Aber ohne ein besonderes Studium dieses Körpers ist diese Vermuthung bedeutungslos.

Wird das Gemisch von Salicin und Wasser während des Einströmens des Chlorgases beständig in einer Temperatur von $+60^0$ erhalten, so entsteht ein schweres rothes Öl, welches in der Flüssigkeit zu Boden sinkt. Nach dem Erkalten ist es zähe wie Terpenthin, schmeckt brennend pfefferartig, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber löslich in Alkohol, Äther und Alkali. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	38,39	21	38,61
Wasserstoff . .	2,65	17	2,55
Sauerstoff . . .	21,82	9	21,62
Chlor	37,14	7	37,22.

Die ungeraden Zahlen für Chlor und Wasserstoff, welche andeuten, dass 7 Atome Wasserstoff durch 7 Atome Chlor ersetzt sind und das chemisch gebundene Wasser abgeschieden worden ist, scheinen auszuweisen, dass diese Verbindung nicht fertig gebildet gewesen ist und eine Einmischung von

Digitized by Google

noch einer anderen enthalten hat. Auch legt Piria auf diese Übereinstimmung zwischen Analyse und Rechnung keinen besonderen Werth.

Das Salicin giebt bei der Behandlung mit *verdünnten Säuren* bisweilen eine dimorphe Varietät von Salicin, bisweilen schiesst es jedoch mit gleicher Krystallform daraus an, aber alle verwandeln es in der Wärme in eine harzartige Substanz, die er *Saliretin* nennt, und welche von 2 verschiedenen Harzen ausgemacht wird, deren Zusammensetzung weiter unten angeführt werden soll. Sie unterscheiden sich so, als wäre das eine des anderen Hydrat. Die saure Flüssigkeit, aus welcher das Harz sich abgesetzt hat, enthält Traubenzucker, der nach Entfernung der Säure daraus krystallisirt erhalten werden kann.

Mit *Schwefelsäure* und *Braunstein* entwickelt sich Kohlensäuregas und Ameisensäure, und nichts anderes wird dabei gebildet; aber mit *Schwefelsäure* und *zweifach chromsaurem Kali*, in dem Verhältniss, dass sie genau $\dot{K}\dddot{S} + \dddot{C}r\dddot{S}^3$ bilden, erhält man unter den Destillationsproducten ein flüchtiges Öl, welches zufolge besonderer Versuche von Dumas ganz identisch ist mit dem einen der beiden flüchtigen Öle, die aus Spiraea ulmaria durch Destillation mit Wasser erhalten werden, mit dem nämlich, welches aus dem gemischten flüchtigen Öl mit Alkali ausgezogen werden kann, und dessen Untersuchung von Pagenstecher und Löwig bereits im Jahresberichte 1837 S. 232 mitgetheilt worden ist. Ist Schwefelsäure im Überschuss vorhanden, so bildet sich Saliretin und Zucker, aber wenig oder kein Öl, je nach der Grösse des Überschusses. Dieses Öl

gehört zu derselben Klasse von elektronegativen flüchtigen Ölen, wie z. B. das Nelkenöl, die Valeriansäure u. s. w. Piria, welcher in dieser ganzen Abhandlung Löwig's theoretischen Ansichten, die Dumas*) als von ihm herrührend in Anspruch nimmt, gefolgt ist, betrachtet dieses Öl als eine Verbindung von Wasserstoff mit einem organischen Oxyd, das die Stelle eines einfachen Körpers spielt, nach Art der Ideen über das Bittermandelöl, als einer Verbindung von Wasserstoff mit dem Oxyd $C^{14}H^{10}O^{2}$, das anfänglich den Namen Benzoyl erhielt. Seitdem sich nun diese Ansichten, in Folge der Fortschritte der Wissenschaft, nicht mehr annehmbar gezeigt haben, so möge es mir gestattet sein, die von Piria ausgemittelten Thatsachen nach Ansichten darzustellen, die, wenigstens für die Gegenwart, mit unsern gewöhnlichen Begriffen consequenter zu sein scheinen.

Mancher Leser dürfte mir dabei die Einwendung machen, dass diese, nach der Lehre von organischen Radicalen und deren Oxyden, Chlorüren u. s. w., reformirten Ansichten viel zu frühzeitig seien; dass daraus folge, dass manche versuchte Reform-Formeln aus Mangel an hinreichender Erfahrung unrichtig ausfallen müssen, wenn auch die Theorie, auf welche sie gebaut werden, gegründet befunden werde, und dass es besser sei, die Masse von Thatsachen und die theoretische Exposition, so wie sie von einem jeden Verfasser geliefert würden, anzuführen. Ich gebe gerne zu, dass unter den Formeln, mit

*) Comptes Rendus 1838. 2 Sem. p. 653.

Digitized by Google

welchen ich eine einfachere und mit der Zusammensetzungsart der unorganischen Natur übereinstimmendere Ansicht von der Zusammensetzung analysirter Körper zu geben suche, manche unrichtig beurtheilt sein können; es liegt in der Natur der Sache, dass man in einer so jungen Wissenschaft durch die beständig wachsende und zu höherer Entwickelung führende Erfahrung häufige Correctionen bekommen müsse, und dass es eine leichte Sache wäre, sich der Unannehmlichkeit zu entziehen, irre zu gehen, dadurch, dass man sich gar nicht bestrebte, vorwärts zu gehen. Aber auf der anderen Seite frage ich, wohin soll diese Masse von Versuchen und Analysen in einem Gegenstande führen, wo die procentischen Resultate der gemachten Analysen mit Änderungen, die nicht die Grenzen der Beobachtungsfehler übersteigen, auf eine sehr verschiedene Art ausgelegt werden können, und wo ein jeder seine Auslegung macht ohne Rücksicht auf Consequenz mit dem ganzen übrigen chemischen Lehrgebäude? Würde dadurch nicht eine so chaotische Sammlung von Material der Zukunft zum Ordnen gebildet werden, dass es allen Bemühungen Trotz bieten könnte? Die eine falsche theoretische Ansicht giebt einer anderen eine Stütze und oft Veranlassung, die darauf gegründete Rechnung für den Beweis der Richtigkeit des analytischen Resultats zu nehmen, welches doch unrichtig ausgefallen ist, und welches durch verbesserte theoretische Betrachtungen vielleicht wiederholt und berichtigt worden wäre. Nachdem ich mich nun über den Zweck, welchen ich suche mit der Gefahr, ihn bisweilen zu verfehlen, ver-

ständigt habe, nehme ich den Bericht über Piria's Arbeit wieder auf.

Das neugebildete Öl nennt er *Hydrure de Salicyle*. Wir wollen es *Spiraeasäure* nennen. Diese öläähnliche Säure hat die gewöhnlichen Eigenschaften der flüchtigen Öle. Sie ist klar, fast farbenlos, riecht gewürzhaft, an Bittermandelöl erinnernd, schmeckt brennend gewürzhaft. Specif. Gewicht = 1,1731 bei + 13°,5. Kochpunkt + 196°,5. Specif. Gewicht ihres Gases = 4,27. Von Wasser wird sie nicht unbedeutend, und von Alkohol leicht aufgelöst. Sie wird von den meisten Reagentien zersetzt. Die Zusammensetzung wurde durch Verbrennung so wohl der Spiraeasäure als auch ihrer Salze mit Kupferoxyd ausgemittelt.

Die ölförmige Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	69,45	69,41	69,44	14	69,26
Wasserstoff . .	4,86	4,89	5,07	12	4,84
Sauerstoff . .	25,69	26,00	25,49	4	25,90

Die Analyse des Kupfersalzes gab:

	Gefunden *)		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	54,94	55,75	14	55,50
Wasserstoff . .	3,42	3,47	10	3,24
Sauerstoff . . .	21,30	20,70	4	20,74
Kupfer	20,34	20,08	1	20,52.

Das Resultat der Analyse entspricht der Formel $C^{14}H^{12}O^{4}$, enthaltend dieselben relativen Atomzahlen, wie die wasserhaltige Benzoësäure. In Gasform besteht sie aus:

*) Löwig's Analysen gaben für die Säure: C = 66,17, H = 5,55, O = 28,28; für das Kupfersalz: C = 51,48, H = 3,44, O = 22,20, Cu = 22,28.

7 Vol. Kohlenstoff	= 5,8996
6 Vol. Wasserstoff	= 0,4128
2 Vol. Sauerstoff	= 2,2052.
	8,5176

condensirt zu 2 Vol. Spiraeaöl $= \frac{8,5176}{2} = 4,2588$,

wodurch die analytische Formel bestätigt wird. **Piria** giebt, der Benzoylansicht folgend, die Formel $= C^{14}H^{10}O^{4} + \dot{H}$. Sie ist offenbar $= C^{14}H^{10}O^{3} + \dot{H}$ für die wasserhaltige Säure und $= C^{14}H^{10}O^{3}$ für die wasserfreie und also isomerisch mit Benzoësäure.

Die Spiraeasäure giebt mit Basen eigne und bestimmt characterisirte Salze, die in Betreff ihrer Eigenschaften sehr verschieden sind von den, mit ihren isomerischen benzoësauren Salzen. Man erhält sie leicht durch unmittelbare Verbindung der Säure mit der Base, wobei die Säure in Wasser oder in Spiritus aufgelöst angewandt werden kann.

Das *Kalisalz* wird am leichtesten erhalten, wenn man die Säure mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, z. B. von 1,46 specif. Gewicht, schüttelt. Die Säure verbindet sich dann mit dem Kali, aber das Salz ist unlöslich in der concentrirten Lauge. Es wird davon abgeschieden, zwischen Löschpapier ausgepresst, und bis zur Sättigung in kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, aus dem es dann beim Erkalten in goldgelben, glänzenden, regulären quadratischen Tafeln anschiesst. Das Salz enthält Krystallwasser, versucht man aber dieses in der Wärme auszutreiben, so geht auch ein wenig von der Säure mit weg. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht

Digitized by Google

in Wasser und Alkohol, ist völlig trocken unveränderlich in der Luft, erleidet aber in feuchtem Zustande schnell eine Metamorphose. Innerhalb weniger Minuten zeigen sich grünliche Flecke, die sich schwärzen, und am Ende verwandelt sich das Ganze in eine schwarzbraune Masse, welche wie Rus aussieht und worüber weiter unten ein Mehreres. Von den meisten Säuren wird die Spiraeasäure in Gestalt eines Öls abgeschieden, aber nicht durch Kohlensäure.

Das *Ammoniaksalz* wird erhalten sowohl wenn die Säure mit kaustischem Ammoniak geschüttelt wird, als auch wenn man sie Ammoniakgas absorbiren lässt. Es ist gelb, krystallinisch, schwerlöslich in Wasser, und verliert sein Ammoniak in der Luft, wobei die Säure oder ein saures flüssiges Liquidum zurückbleibt.

Das *Barytsalz* fällt nieder in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers, wenn man eine Lösung des Kalisalzes in Chlorbarium tropft. Aus Barytwasser, in der Wärme mit Säure gesättigt, schiesst es beim Erkalten in gelben Nadeln an. Es enthält 8,6 Procent Krystallwasser, die es bei $+ 160^{0}$ abgiebt mit Zurücklassung des wasserfreien Salzes.

Das *Bleioxydsalz* fällt in Gestalt eines gelben Pulvers nieder. Dasselbe ist der Fall mit den Salzen von *Manganoxydul*, *Quecksilberoxydul*, *Quecksilberoxyd* und *Silberoxyd*.

Das *Eisenoxydsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung mit dem Kalisalz gebildet, nicht nieder,

Digitized by Google

sondern es färbt die Flüssigkeit gelb und erhält sich aufgelöst.

Das *Kupferoxydsalz* wird am besten erhalten durch Schütteln des Hydrats in einer Lösung der Säure in Wasser, im Überschuss angewandt. Es bildet ein schön grünes Pulver, welches in Alkohol und in Wasser unlöslich ist. In einem offenen Gefäss erhitzt, giebt es einen weissen Rauch aus, der auf in denselben gehaltene Körper in weissen Krystallblättchen anschiesst, die wohl verdient hätten auf Benzoësäure geprüft zu werden.

Producte der Metamorphose des Kalisalzes. Innerhalb 3 bis 4 Tagen wird das Kalisalz in eine russschwarze Masse verwandelt; dabei absorbirt es Sauerstoff aus der Luft, es bildet sich Essigsäure, die sich mit dem Kali verbindet, es entwickelt sich kein gasförmiger Körper, auch bildet sich kein kohlensaures Kali. Nach beendigter Metamorphose zieht Wasser essigsaures Kali aus und lässt einen schwarzen pulverförmigen Körper zurück, der eine Säure ist, die der Klasse von schwarzen pulverförmigen Säuren wie z. B. Melangallussäure, Japonsäure, Huminsäure, Quellsatzsäure, u. s. w. angehört. Dieser saure Körper ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Äther und kaustischen Alkalien. Piria nennt ihn *Melansäure*, Acide mélanique. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse der Säure und des Silbersalzes derselben untersucht. Die Melansäure, im Überschuss angewandt, wurde mit Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit neutralem, salpetersauren Silberoxyd gefällt. Der schwarze Niederschlag gab:

Digitized by Google

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	27,67	10	27,63
Wasserstoff . .	1,95	8	1,71
Sauerstoff . . .	18,82	5	18,18
Silberoxyd . .	51,56	1	52,48,

$= \dot{A}g + C^{10}H^{8}O^{5}$. Die Analyse der Säure gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	57,40	10	58,16
Wasserstoff . .	4,01	8	3,80
Sauerstoff . . .	38,59	5	38,04.

Da es nicht wahrscheinlich ist, dass diese Säure wasserfrei ist, so hat man einige Veranlassung zu vermuthen, dass auch das Silbersalz 1 Atom Wasser enthielt, zumal keine Temperatur angegeben worden ist, in welcher es getrocknet wurde. Die Säure ist dann $C^{10}H^{6}O^{4} + \dot{H}$, im entgegengesetzten Falle $= C^{10}H^{8}O^{5}$.

Die Metamorphose wird durch folgendes Schema erklärt:

1 Atom spiraeasaures Kali $= 14C + 10H + 3O + \dot{K}$
3 Atome Sauerstoff und
2 Atome Wasser . . . $= 4H + 5O$

$= 14C + 14H + 8O + \dot{K}$

1 Atom essigsaures Kali $= 4C + 6H + 3O + \dot{K}$
1 Atom Melansäure . . . $= 10C + 8H + 5O$

$= 14C + 14H + 8O + \dot{K}$

Metamorphose der Spiraeasäure durch Kalihydrat in erhöhter Temperatur. Diese Metamorphose macht meiner Meinung nach das Interessanteste dieser Arbeit aus, weil sie ein ganz unerwartetes Verhältniss darlegt. Die Säure wird mit Kalihydrat im Überschuss vermischt und erhitzt. Die Masse wird zuerst rothbraun, aber darauf

allmälig unter Entwickelung von Wasserstoffgas farblos. Sobald sich kein Wasserstoffgas mehr daraus entwickelt, lässt man sie erkalten und löst sie in Wasser auf, filtrirt die Lösung und vermischt sie mit Salzsäure, bis dass sie sauer geworden ist. Dabei setzen sich Anhäufungen von kleinen Krystallen ab, die ganz wie Benzoësäure aussehen. Wenn davon nichts mehr anschiesst, so wäscht man sie mit ein wenig kaltem Wasser und löst sie dann in kochendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten vollkommen farblos anschiessen. Diese Krystalle sind eine neue Säure, welche Piria *Acide salicylique* nennt, und welche wir bis auf Weiteres mit einem halb empirischen und halb wissenschaftlichen Namen *Überspiraeasäure* nennen können, weil sie das Radical der Spiraeasäure enthält, aber mit 2 Atomen Sauerstoff mehr verbunden, als in der letzteren.

Die *Überspiraeasäure* ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Äther. Sie sublimirt mit Leichtigkeit in langen Nadeln, welche denen der Benzoësäure ganz ähnlich sind. Sie schmeckt süsslich, bewirkt aber einen Reiz im Schlunde, röthet Lackmus und zersetzt kohlensaure Salze. Von Schwefelsäure wird sie in der Kälte aufgelöst und in der Wärme dadurch zersetzt. Salpetersäure zersetzt sie in der Wärme und setzt nach dem Erkalten Krystalle von einem gelben bitteren Körper ab. Die Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	61,10	61,27	14	61,32
Wasserstoff . .	4,41	4,43	12	4,29
Sauerstoff . .	34,49	34,30	6	34,39.

Digitized by Google

Das Silbersalz, erhalten durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes und bei + 100° getrocknet, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	34,91	14	34,70
Wasserstoff . .	2,09	10	2,02
Sauerstoff . .	16,43	5	16,22
Silberoxyd . .	46,57	1	47,06.

$= \dot{A}g + C^{14}H^{10}O^{5}$. Die krystallisirte Säure ist folglich $= \dot{H} + C^{14}H^{10}O^{5}$. Es ist sehr zu bedauern, dass die Untersuchung dieser Säure nicht weiter verfolgt worden ist.

Metamorphose der Spiraeasäure durch Chlor und Brom. Die Spiraeasäure saugt trocknes Chlorgas unter Entwickelung von Wärme ein; dabei geht Salzsäuregas in Menge weg und die Flüssigkeit wird gelb. Wenn die Entwickelung von Salzsäuregas aufgehört hat, wird der Überschuss von Chlorgas mit einem Luftstrom weggeführt, die dann erstarrte gelbe krystallinische Masse in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus sie dann rein in farblosen, perlmutterglänzenden, rectangulären Blättern anschiesst, die einen höchst eignen unangenehmen Geruch besitzen und brennend pfefferartig schmecken. Piria nennt sie *Chlorure de Salicyle.* Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schmilzt zu einem klaren Liquidum und sublimirt darauf in langen, schneeweissen Nadeln. Sie kann entzündet werden und brennt dann mit blasser, an den Kanten grünlichen Flamme. Von Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und Wasser fällt sie daraus wieder aus. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	54,12	53,82	14	54,18
Wasserstoff . .	3,24	3,21	10	3,16
Sauerstoff. . .	20,60	20,37	4	20,25
Chlor	22,04	22,60	2	22,41.

Es ist also klar, dass sich hier durch die Zersetzung des Wassers in der wasserhaltigen Säure ein höherer Oxydationsgrad des Radicals gebildet hat, und man kann sagen, dass sie zu den Chlorverbindungen gehört, worin 1 Atom Sauerstoff in der Säure ersetzt ist durch 1 Äquivalent Chlor, sie verhält sich also zu der Überspiracasäure, wie z. B. die Verbindung von Chrom mit Chlor und Sauerstoff zur Chromsäure. Ihre rationelle Formel wird folglich $C^{14}H^{10}Cl^{5} + 4C^{14}H^{10}O^{5}$ *).

Sie wird nicht durch Alkalien zersetzt, auch wenn man sie anhaltend mit überschüssigem Kalihydrat kocht. Salpetersäure fällt sie darauf unverändert wieder aus, und in der Lösung ist keine Spur von Chlorkalium enthalten. Die Überspiracasäure darin giebt also Salze mit Basen, in welche das Superchlorid mitfolgt.

Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Verbindung in der Wärme in einer Lauge von Kalihydrat von 1,45 specif. Gewicht bis zur völligen Sättigung auflöst. Beim Erkalten schiesst das Salz in rothen, strahlenförmig gruppirten Krystallen an. Das *Barytsalz* fällt in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers nieder, welches zufolge der damit angestellten Analyse 15 Proc. Chlor und 32 Proc. Baryterde enthält.

---

*) Man kann ihr auch die Formel $C^{14}H^{10}Cl^{5} + 2C^{14}H^{10}O^{6}$ geben, aber diese Formel hat weniger Wahrscheinlichkeit.

Digitized by Google

Diese Verbindungen bestehen also aus $C^{14}H^{10}Cl^{5} + 4\dot{R}C^{14}H^{10}O^{5}$, d. h. aus 1 Atom Chlorid mit 4 Atomen der Salze desselben Radicals, mit der dem Chlorid proportionalen Säure des Radicals.

Von trocknem Ammoniakgas wird sie zersetzt; das Ammoniakgas wird absorbirt und Wasser entwickelt; dabei wird sie gelb und harzartig. Die Metamorphose ist bald vollendet, wenn man die Masse dann und wann herausnimmt und pulverisirt. Sie wird dann in heissem wasserfreien Alkohol oder warmem wasserfreien Äther aufgelöst, aus denen sie in gelben irisirenden Krystallen anschiesst, die kaum in Wasser löslich sind. Der neue Körper wird durch verdünnte Säuren zersetzt, die das Ammoniak wegnehmen und die primitive Chlorverbindung wieder herstellen. Auch setzen verdünnte Alkalien das Ammoniak daraus in Freiheit.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	56,17	14	56,52
Wasserstoff . .	3,43	10	3,30
Stickstoff . . .	6,39	$1\frac{1}{3}$	6,23
Sauerstoff . . .	11,30	2	10,57
Chlor	22,69	2	23,38

Piria giebt die Formel $C^{14}H^{10}O^{2}N_{\frac{4}{3}}Cl^{2}$. Die neuen Theoretiker in der Chemie bekümmern sich wenig um chemische Proportionen, ein Bruch von Atomen in den Formeln beweist nichts gegen die Theorie, so sieht man es in noch anderen Fällen als diesem. Es ist klar, dass wenigstens die Formel so multiplicirt werden muss, dass sie ganze Atome enthält. Man erhält dann die Verbindung am wahrscheinlichsten zusammengesetzt

aus: $C^{14}H^6Cl^3 + 2\,(NH^3 + C^{14}H^6O^3)$, was ein Ammoniaksalz von einer eignen Säure ist, verbunden mit dem Superchlorid des Radicals derselben Säure. Die Anzahl der Atome darin ist mit 3 multiplicirt. Dagegen ist die Formel $C^{14}H^{10}Cl^3 + 2\,C^{14}H^{10}N^2O^3$ weniger wahrscheinlich, weil man dann annehmen müsste, dass der Stickstoff in das Radical des Oxyds im letzten Gliede eingegangen sei. Will man endlich ein Amid daraus machen, was jedoch weniger wahrscheinlich ist, so würde das letzte Glied $2(C^{14}H^6O^3 + NH^2)$ und die Radicale beider Glieder ungleich zusammengesetzt sein.

Piria nennt diesen Körper *Chlorosamid*. Brom giebt ganz entsprechende Producte.

Mit *Salpetersäure* giebt Spiraeasäure beim Kochen eine eigne Säure, die gelb ist, krystallisirt und gelbe Salze bildet, die mit Heftigkeit detoniren. Die Formel der Säure ist $C^{12}H^6N^8O^{12}$, welche umgesetzt werden kann in $C^{12}H^6N^6O^7 + \ddot{\bar{N}}$, wenn die Formel für wasserfreie Säure gilt, und mit $C^{12}H^4N^6O^6 + \ddot{\bar{N}}\dot{H}$, wenn sie die wasserhaltige Säure bezeichnet, was nicht angegeben ist.

Dumas hat, wie erwähnt wurde, eine Vergleichung des künstlichen Spiraeaöls mit dem natürlichen gemacht und hat gefunden, dass sie vollkommen identisch sind. Gehen wir zurück zum Jahresberichte 1837 S. 232, so finden wir, dass nicht allein die meisten der hier hervorgebrachten Verbindungen schon vorher von Löwig Punkt für Punkt eben so beschrieben worden sind, sondern auch dass, wie wir gesehen haben, dieselbe Theorie angewandt worden ist, welche Du-

Digitized by Google

mas Hrn. Piria anzuwenden veranlasst hat. Löwig giebt die Formel $C^{12}H^{12}O^{4}$ für die Säure, und die 12 Atome Kohlenstoff gehen durch alle seine Analysen mit höchst befriedigender Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung. Wahrscheinlich sind Piria's Analysen, angestellt unter der Leitung eines so ausgezeichneten Meisters, die richtigeren, vorausgesetzt, dass es kein Irrthum ist, dass das Product vom Salicin identisch ist mit Löwig's Spiroylwasserstoffsäure und diese nicht ein dem hier erwähnten ähnlicher, aber nicht identischer Körper ist, wiewohl die auch von Löwig angeführten specifischen Verhältnisse des Kalisalzes die Identität auszuweisen scheinen.

Die Analyse des krystallisirten Salicins, welche in Piria's Vorstellung so wesentlich von Pelouze's und Gay-Lussac's Formel abweicht, veranlasste Erdmann und Marchand*), diese Analyse zu wiederholen. Folgendes ist die Vergleichung zwischen ihren Resultaten mit der Formel von Pelouze und Gay Lussac so wie der von Piria:

	Erdmann und Marchand.							Piria's
	1	2	3	4	5	P. u. G. L.	Atome	Formel
Kohlenstoff .	54,71	54,87	55,09	54,88	54,81	55,49	21	55,738
Wasserstoff .	6,39	6,33	6,32	6,35	6,37	6,38	28	6,067
Sauerstoff . .	38,90	38,80	38,59	38,77	38,82	38,13	11	38,195

Bei einem Versuch, Salicinbleioxyd mit Bleiessig, vermischt mit Ammoniak, darzustellen, fanden sie, dass aus der Zusammensetzung der Verbindung 802 bis 812 als Atomgewicht für wasserfreies Salicin hergeleitet werden konnte. Bei einem Versuch bestand die Bleioxydverbindung

*) Journ. für pract. Chemie. XV. pag. 302.

Digitized by Google

aus 36,648 Salicin und 63,352 Bleioxyd, bei einem anderen aus 36,79 Salicin und 63,21 Bleioxyd, und dies stimmt ganz mit Piria's Resultat der Analyse der Bleioxydverbindung, welche constant zu sein scheint, überein. Daraus folgt also, dass Piria's Formel für die Zusammensetzung unrichtig sein müsse, weil alle Versuche des Bleioxydgehalts im Salicinbleioxyd 2 Procent Bleioxyd mehr geben, als die Rechnung voraussetzt.

Die angeführten Analysen stimmen alle darin überein, dass sie bedeutend weniger Kohlenstoff ausweisen, als die Formel, und dagegen constant 6,3 Procent Wasserstoff in dem wasserhaltigen Salicin, sie variiren darin nur in der dritten Zahl, d. h. zwischen 6,32 und 6,39. Es scheint also ziemlich entschieden, dass Piria's Formel unrichtig ist, auch für das wasserhaltige Salicin, da sie 0,3 von 1 Procent Wasserstoff zu wenig angiebt.

Erdmann und Marchand haben folgende Formel berechnet:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	24	54,81
Wasserstoff . .	34	6,35
Sauerstoff . . .	13	38,84,

dies giebt $2C^{12}H^{14}O^{5} + 3\dot{H}$ oder $2C^{12}H^{16}O^{6} + \dot{H}$. Die erste Vermuthung stimmt nicht mit der Zusammensetzung des Bleisalzes überein, die letztere aber vollkommen, denn sie giebt nach der Formel $2\dot{P}b + C^{12}H^{16}O^{6}$ das folgende procentische Resultat:

	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	12	20,818
Wasserstoff . .	16	2,266
Sauerstoff . . .	6	13,617
Bleioxyd . . .	2	63,299,

$= \dot{P}b\,C^6H^8O^3$. In dem so zusammengesetzten wasserfreien Salicin sind 56,725 Procent Kohlenstoff enthalten, was sowohl von Piria's Resultat, welcher 60 Procent fand, als auch von dem von Erdmann und Marchand, welche bei der von ihnen angestellten Analyse nur 53 Procent gefunden zu haben angeben, abweicht.

Mulder hat, zufolge einer privatim mitgetheilten Angabe, ebenfalls das Salicin analysirt. Er hat gefunden, dass es beim Schmelzen kein Wasser ausgiebt. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Geschmolzen	Bei + 100° getrocknet
Kohlenstoff . .	55,13	55,40
Wasserstoff . .	6,19	6,30
Sauerstoff . . .	38,68	38,30.

Auch dies Resultat weist weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff aus, als Piria's Formel entspricht.

Diese Schwierigkeiten hat Liebig*) hinweggeräumt; er hat gezeigt, dass, wenn man das Salicin so zusammengesetzt annehme, dass es 2 Atome Traubenzucker und 1 Atom Saliretin enthalte, es aus $C^{42}H^{58}O^{22}$ bestehen müsse. Die Zusammensetzung ist dann folgende:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	42	55,69
Wasserstoff . .	58	6,26
Sauerstoff . . .	22	38,05.

Die beiden Saliretins, welche Piria erhalten hat, bestehen nach Liebig aus:

	1			2		
	Gef.	Atome	Ber.	Gef.	Atome	Ber.
Kohlenstoff	68,59	30	69,9	72,95	30	72,38
Wasserstoff	6,02	30	5,7	5,75	28	5,51
Sauerstoff .	25,39	8	24,4	21,30	7	22,11.

*) Annal. der Pharmac. XXX. pag. 185.

Digitized by Google

Sie unterscheiden sich durch 1 Atom Wasser. Vielleicht ist das eine das Hydrat des andern. Man kann dann annehmen, dass das Salicin enthalte:

2 Atome Traubenzucker . .	$= 12C + 28H + 14O.$
1 Atom Saliretinhydrat. . .	$= 30C + 30H + 8O.$
	$= 42C + 58H + 12O.$

Phloridzin. Erdmann und Marchand*) haben das Phloridzin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	57,08	14	57,04
Wasserstoff . .	5,61	17	6,68
Sauerstoff . .	37,31	7	37,28.

Auch Mulder**) hat diesen Körper analysirt. Es verlor sowohl bei + 100° als auch beim Schmelzen 7,74 bis 7,89 Procent Wasser.

	In der Luft getrocknet.				Geschmolzen.		
	Gefunden		Atome	Berechn.	Gefunden	Atome	Berechn.
Kohlenstoff	53,56	53,98	21	53,65	57,37	21	58,00
Wasserstoff	6,06	6,12	30	6,26	5,66	26	5,86
Sauerstoff .	40,38	39,90	12	40,11	36,97	10	36,14.

Das Phloridzin fällt Bleiessig, und die Zusammensetzung des Niederschlags gab, bei der Annahme, dass darin 3 Atome Bleioxyd enthalten waren, das Atomgewicht des Phloridzins zu 2550. Hieraus zieht Mulder in Rücksicht auf die Zusammensetzung dieses Körpers folgende Schlüsse. Das Atomgewicht der wasserhaltigen Krystalle ist 2992,2 und der geschmolzenen 2767,2. Der Unterschied besteht in dem Gewicht von 2 Atomen Wasser, welches 7,5 Procent entspricht. Die Zusammensetzung des Bleisalzes weist den Verlust

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 305.

**) Privatim mitgetheilt. Später publicirt in Bullet. des Sc. Phys. et Nat. en Neerlande 1839. I, 26.

Digitized by Google

von noch 2 Atomen Wasser aus. 2767,2 — 2550 = 217,2 ist nahe das Gewicht von 2 Atomen Wasser. Mulder vergleicht die Zusammensetzung des Salicins mit der des Phloridzins und findet, dass die des ersteren mit $C^{21}H^{28}O^{11}$ und die des letzteren mit $C^{21}H^{30}O^{12}$ ausgedrückt werden kann, so dass sie sich in Krystallform um 1 Atom Wasser unterscheiden, was in dem letzteren mehr enthalten ist, als in dem ersteren. Dagegen ist geschmolzenes Phloridzin = $C^{21}H^{26}O^{10}$, und also vom Salicin durch 1 Atom Wasser weniger verschieden, ohne dass darum das eine in das andere verwandelt werden könnte.

Unter dem Druck dieses Jahresberichts sind spätere, sehr wichtige Untersuchungen über das Phloridzin von Stass*) bekannt gemacht worden, aus denen ich hier, ungeachtet sie einer späteren Zeit angehören, einen Auszug liefern will, um so viel wie möglich alles, was zusammen gehört, an einem Ort zu haben.

Stass hat seine Versuche unter der Leitung von Dumas angestellt. Er giebt an, dass, wenn man das Phloridzin in kleiner Menge bereite, so bedürfe es nur der Auskochung der Wurzelrinde von Apfel- oder Birn-Bäumen mit Wasser. Wenn man es aber in grösserer Menge darstelle, so erhalte man beim Erkalten des Decocts nur sehr wenig auskrystallisirt, weil diese Wurzeln eine extractartige Substanz enthalten, die sich während des Kochens verharzt und ein rothes Harz absetzt, von dem sich dann das Phloridzin nicht mit Vortheil abscheiden lässt. Es ist daher besser,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. p. 367.

die Wurzelrinde in einem verschlossenen Gefäss mit schwachem Alkohol bei + 50 bis 60° zu digeriren, darauf den Alkohol abzudestilliren und den Rückstand an einen kalten Ort zum Krystallisiren zu stellen. Die Krystalle sind etwas gefärbt, durch Behandlung mit Kohle und Umkrystallisirung werden sie aber leicht schneeweiss erhalten, was leicht geschieht, da es in kochendem Wasser äusserst leichtlöslich und in kaltem Wasser wenig löslich ist.

Das krystallisirte Phloridzin, bei gewöhnlicher Lufttemperatur getrocknet, gab bei den Verbrennungs-Analysen folgende Resultate:

	1	2	3	4
Kohlenstoff . .	53,8	54,0	54,2	54,1
Wasserstoff . .	6,1	6,2	6,0	6,2
Sauerstoff . . .	40,1	39,8	39,8	39,7.

Aus irgend einem Grunde, den man jedoch in der Abhandlung nicht heraus findet, hat Stass überall einen niedrigeren Wasserstoffgehalt berechnet, als er gefunden hatte. Seine Versuche scheinen sehr gut ausgeführt zu sein und stimmen auch, wie wir gesehen haben, mit denen von Mulder so vollkommen wie möglich überein. Ich werde daher, neben Stass's eigner Berechnung, auch die anführen, welche ich nach der Analyse gemacht habe, und welche folgende ist:

	Stass.		Neue Berechnung.	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	32	54,2	32	54,109
Wasserstoff . .	42	5,8	44	6,073
Sauerstoff . . .	18	40,0	18	39,818.

Wir werden weiter unten sehen, wie hiernach die Zusammensetzung betrachtet werden kann.

Digitized by Google

Wird Phloridzin bis zu + 106° erhitzt, so schmilzt es, fängt dann bei steigender Temperatur an Wasser zu verlieren, und lässt allmälig eine feste Masse zurück. Bei + 130° ist es wieder erstarrt und verträgt, ohne Gewichtsveränderung und ohne Zersetzung, eine Temperatur bis zu + 200°; dann aber geräth es ins Kochen, giebt noch mehr Wasser aus und lässt einen rothen Körper zurück, der ungefähr bei + 350° anfängt zerstört zu werden. Dieser rothe Körper ist noch nicht der Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Das Phloridzin verlor in 5 Versuchen 7,5 bis 7,9 Procent Wasser, und, so getrocknet, geschmolzen und wieder erstarrt, zeigte es sich bei der Wiederauflösung noch in allen seinen Eigenschaften unverändert erhalten.

Das völlig getrocknete Phloridzin gab bei 3 Analysen:

	1	2	3
Kohlenstoff . .	58,2	58,6	58,1
Wasserstoff . .	5,7	5,7	5,6
Sauerstoff . . .	36,1	35,7	36,3.

	Stass.		Neue Berechnung.	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	32	58,6	32	58,472
Wasserstoff . .	36	5,4	38	5,668
Sauerstoff . . .	15	36,0	15	35,860.

Auch hier entspricht also die neue Berechnung besser dem Resultat der Analyse, als die nach dieser von Stass gemachte; und es zeigt sich, dass auf diese Atomenzahlen 3 Atome Wasser weggegangen sind, die 7,465 Procenten entsprechen. Das Phloridzin enthält also auch nach Stass's Versuchen 5 Mal den Sauerstoff des Was-

Digitized by Google

sers. Vergleichen wir diese Resultate von Stass mit denen von Mulder's, so wie mit denen von Erdmann's und Marchand's Analysen des getrockneten Phloridzin's, so kommen sie allerdings sehr nahe, aber sie weichen doch durch einen grösseren Kohlenstoffgehalt ab. Wenn aber die Resultate der anderen Chemiker einander so nahe kommen, als man erwarten kann, und wenn sie mit einer Formel übereinstimmen, die ein einfaches Resultat giebt, so könnte man sie nach der gewöhnlichen Methode, dass, wenn von 3 Untersuchungen 2 einander gleich sind, die dritte als weniger richtig betrachtet wird, für die richtigeren halten.

Die Formel, welche ich meine, ist folgende:

	Atome	Berechnet	Erdmann und Marchand.	Mulder.
Kohlenstoff	10	57,075	57,08	57,37
Wasserstoff	12	5,591	5,61	5,66
Sauerstoff .	5	37,334	37,31	36,97.

Das Phloridzin ist dann im trocknen Zustande $C^{10}H^{12}O^{5}$, mit dem Atomgewicht von 1339,26 *), und im wasserhaltigen Zustande $C^{10}H^{12}O^{5} + \dot{H}$, mit dem Atomgewicht von 1451,737. Wird dies

*) Mulder fand, dass 0,275 Gr. Phloridzin-Bleioxyd, dessen Trocknungstemperatur nicht angegeben worden ist, 0,233 Bleioxyd geben, was 60,944 Procenten entspricht. Aber wenn die Verbindung aus 2 Atomen Phloridzin und 3 Atomen Bleioxyd besteht, so entspricht der Versuch einem Atomgewicht von 1274,8. Aber Mulder analysirte nicht den organischen Bestandtheil des Salzes; man kann also daraus keinen sicheren Schluss ziehen; er fand jedoch, dass das Phloridzin daraus mit unveränderten Eigenschaften durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt wurde.

Digitized by Google

berechnet, so fällt die procentische Zusammensetzung folgendermaassen aus:

	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	10	52,653
Wasserstoff . .	14	6,017
Sauerstoff . . .	6	41,330.

Dies giebt, wie man sieht, ungefähr 1 Procent Kohlenstoff weniger, als die Analysen ergeben haben; aber es setzt voraus, dass 100 Theile Phloridzin beim Trocknen 7,748 Procent Wasser verlieren, welche der Mittelzahl der Versuche entsprechen. Dabei kann man wohl fragen, ob nicht, wenn das Phloridzin nach Stass's Versuchen bei + 106° schmilzt und anfängt Wasser abzugeben, schon vorher ein geringer Wasserverlust stattfinden kann und man also auch bei dem Bestreben, ein von aller Feuchtigkeit freies Phloridzin für die Analyse darzustellen, einen geringen Bruch von dem chemisch gebundenen Wasser wegnimmt. Aber Mulder's Analyse, welche 53,56 bis 53,98 Procent Kohlenstoff gab, war mit lufttrocknem Phloridzin angestellt worden.

Haben dagegen Stass's Versuche die richtigeren Zahlen gegeben, so ist die Zusammensetzung des Phloridzins nicht so einfach. Die Lehre von den chemischen Proportionen scheint darzulegen, dass man nicht als ein einfaches organisches Oxyd ein solches annehmen dürfe, welches 15 Atome Sauerstoff enthält, und nicht weniger als 3 Atome Wasser aufnimmt. Denn, wiewohl selbst sehr ausgezeichnete Chemiker bisher die einfachen Atome in den organischen Zusammensetzungen, so wie auch die mit denselben verbundenen Basen-Atome zu multipliciren pflegten, bis sie zu den analytischen Resultaten passten, so ist dies

Digitized by Google

doch meines Erachtens nicht der rechte Weg, um zu richtigen Begriffen zu gelangen; im Gegentheil man muss dividiren, bis man zu den einfachsten, mit den Analysen übereinstimmenden Zahlen gekommen ist; und, wenn es nicht thunlich ist, so auf einfache Zusammensetzungen zu kommen, so findet einer von beiden Umständen statt: entweder ist die Analyse nicht richtig, oder es besteht der organische Körper aus 2 mit einander verbundenen organischen Oxyden, von denen eins zu mehreren Atomen in die Verbindung eingehen kann und das andere mit Wasser und unorganischen Basen verbindbar ist, ohne das erstere abzugeben. Dann hört die Möglichkeit aller Beurtheilung auf, bis der Zufall entdeckt, welche diese Oxyde sind. Sie zu vermuthen, lohnt nicht der Mühe, denn, wenn man auch zufälligerweise das richtige trifft, so giebt es doch kein Merkmal, nach dem man es als richtig anerkennen kann. Es ist sehr möglich, dass Phloridzin, Salicin, Amygdalin und andere dieser Art Pflanzenstoffe eine solche Zusammensetzung haben, und dann kommen wir vorläufig nicht näher, als zur Aufstellung des empirischen Resultats der Analyse. Ich kann nicht läugnen, dass Stass's analytische Aufstellungen ganz das Ansehen haben, Vertrauen zu verdienen.

Stass hat allerdings versucht, durch Verbindung des Phloridzins mit Bleioxyd ein genaueres Resultat zu erreichen; aber, geführt durch die Lehre von mehrbasischen Säuren, verfehlte er den Weg zur Erreichung eines anwendbaren Resultats. Er fand, dass, wenn man Bleiessig in eine kochende Lösung von Phloridzin

tropft, ohne alles Phloridzin auszufällen, man einen Niederschlag von constanter Zusammensetzung erhält, der weiss und etwas in's Gelbe ziehend ist, und welcher, nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Lufttemperatur, bis zu $+140^0$ erhitzt werden kann, ohne etwas am Gewicht zu verlieren. Anstatt diesen zu analysiren, erhitzte er ihn stärker, so dass Wasser wegging und das Salz bei $+160^0$ auf ein Mal dunkelgelb wurde, und darauf analysirte er ihn, ohne jedoch zu bestimmen, wie viel Wasser davon weggegangen war. Es ist klar, dass er den Vorgang so erklärte, als verliere das Salz Krystallwasser und werde dadurch gelb. Aber dieser Wasserverlust war eine Metamorphose, und die Analyse des Products, wiewohl von wissenschaftlichem Werth, führt nicht mehr zu dem gesuchten Zweck, nämlich zum Begriff von der richtigen Zusammensetzung des Phloridzins. Die Analyse gab in 4 Versuchen:

	1	2	3	4
Kohlenstoff . .	25,4	25,3	25,26	—
Wasserstoff . .	2,1	2,1	2,18	—
Sauerstoff . . .	12,7	12,6	12,90	—
Bleioxyd . . .	59,8	60,0	59,66	59,2.

Die Berechnung davon wird:

	Stass.		Neue Berechnung.	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	32	26,0	8	25,956
Wasserstoff . .	30	1,9	8	2,119
Sauerstoff . . .	12	12,9	3	12,734
Bleioxyd . . .	4	59,2	1	59,191.

Hier war also eine sehr einfache Zusammensetzung, $\dot{P}b + C^8H^8O^3$, hervorgebracht worden.

Digitized by Google

Aber **Stass** schloss aus dem Versuche, dass das Atom des Phloridzins aus $C^{32} H^{30} O^{12}$ bestehe und dass es sich mit 4 Atomen Bleioxyd, so wie mit 6 und 3 Atomen Wasser verbinde.

Es bleibt noch übrig, die Zusammensetzung der Bleioxydverbindung nach dem Trocknen bei $+ 120^0$ zu untersuchen und, wenn es möglich ist, eine an Bleioxyd reichere Verbindung, durch Eintropfen einer Phloridzinlösung in einen grossen Überschuss von kochendem Bleiessig, darzustellen.

Wollte man das Resultat der Analyse des Bleisalzes auf die beiden vorhergehenden Analysen anwenden, so erhält man allerdings für das krystallisirte Phloridzin $2 C^8 H^8 O^5 + 3 \dot{H}$, und für das geschmolzene $4 C^8 H^8 O^5 + 3 \dot{H}$; aber diese letzte Formel hat wenig Wahrscheinlichkeit.

Metamorphosen des Phloridzins. 1. Mit nicht oxydirenden Säuren. Verdünnte Säuren lösen das Phloridzin leicht auf. Werden sie damit bis zu $+ 80^0$ bis 90^0 erhitzt, so trübt sich die Lösung, indem ein krystallinischer Körper niederfällt, der *Phloretin* genannt worden ist. Geschieht der Versuch mit Schwefelsäure, und wird die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und verdunstet, so erhält man einen Syrup, aus dem bald Traubenzucker anschiesst, dessen Natur von **Stass** auch durch die Verbrennungsanalyse bestätigt wurde.

Phloretin. Das *Phloretin* wird krystallisirt erhalten, wenn man den eben erwähnten krystallinischen Niederschlag in Alkohol auflöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, bei der er in feinen farblosen Blättern krystallisirt. Es schmeckt

Digitized by Google

süsslich, kann bis zu $+160^0$ erhitzt werden ohne an Gewicht zu verlieren, schmilzt bei $+180^0$ und wird etwas darüber zersetzt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Wasser, leichtlöslich in Wein- und Holz-Alkohol, wenig leichtlöslich in Äther. Säuren lösen es leicht auf. Aus der Lösung in Essigsäure schiesst es beim Verdunsten an. Von oxydirenden Säuren wird es zerstört, Salpetersäure giebt einen rothen Körper, denselben, welcher auch aus dem Phloridzin mit Salpetersäure gebildet wird. Chromsäure verwandelt es in Ameisensäure und Kohlensäure.

Alkalien lösen es auf und nehmen, damit völlig gesättigt, einen süssen Geschmack an. Aber die Verbindung muss gegen Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie Sauerstoff einsaugt und dadurch das Phloretin metamorphosirt wird, wobei ein orangegelber Körper entsteht, der ganz derselbe zu sein scheint, wie der welchen Alkalien mit Phloridzin hervorbringen.

Vor Zutritt von Sauerstoff geschützt kann das Phloretin-Alkali auch in aufgelöster Gestalt lange unverändert aufbewahrt werden. Das Phloretin absorbirt rasch Ammoniakgas, erhitzt sich dabei, wird anfangs flüssig und erhält sich lange flüssig; aber beim Sättigungspunkte erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Das Ammoniak treibt daraus kein Wasser aus, und 100 Theile Phloretin nehmen 14,18 Theile Ammoniak auf. Von flüssigem kaustischen Ammoniak wird es aufgelöst, aber aus der Lösung setzt sich bald die Verbindung in kleinen glänzenden Körnern ab, die in der Luft allmälig ihren Ammoniakgehalt ab-

dunsten lassen. Dasselbe geschieht, wenn man die Ammoniakauflösung kocht. Mit der Ammoniaklösung kann man leicht Phloretinverbindungen fällen, durch Zusatz der Salze von Mangan, Eisen, Zink, Kupfer, Blei und Silber.

Das Phloretin wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1	2	3	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	65,9	65,4	65,7	6	65,89
Wasserstoff .	5,2	5,4	5,4	6	5,35
Sauerstoff . .	28,9	29,2	28,9	2	28,76.

Atomgewicht = 696,067. Der Niederschlag, welcher aus basischem essigsauren Bleioxyd mit einer Lösung von Phloretin in Ammoniak erhalten wurde, wurde nach dem Trocknen bei + 140° analysirt und aus $\dot{P}b + C^6 H^6 O^2$ zusammengesetzt gefunden. Das Silbersalz gab von 0,5 Gr. 0,133 metallischen Silbers, entsprechend 0,1428 Silberoxyd und 0,35716 Phloretin, woraus ein Atomgewicht von 3629,6 folgt, welches nahe 5 Atome Phloretin sind. Die Zusammensetzung des mit dem Silberoxyd verbundenen entsprach richtig $C^6 H^6 O^2$. Wird das Atomgewicht nach der Ammoniakverbindung berechnet, so zeigt sich, dass sie aus 1 Doppelatom Ammoniak und 2 Atomen Phloretin besteht, wiewohl sie nicht völlig gesättigt worden war, was man leicht versteht, da sie nach dem Erstarren nicht zu Pulver gerieben und aufs Neue der Einwirkung des Gases ausgesetzt wurde.

Wiewohl das nun Angeführte die Kenntniss von der Zusammensetzung des Phloretins auf einen einfachen und sicheren Fuss gesetzt zu haben scheint, so ist seine Zusammensetzung doch nicht

Digitized by Google

so, wie sie Stass angegeben hat. Er hatte zwar gefunden, dass die Analysen die Formel $C^6H^6O^2$ geben, aber durch falsche Berechnung der Analysen des Phloridzins, in welchen allen er 2 Atome Wasserstoff weniger annahm, als die Analysen wirklich angeben, konnte die Formel $C^6H^6O^2$ nicht die Verwandlung des Phloridzins in Phloretin und Traubenzucker erklären, weil immer Wasserstoff übrig blieb, daher giebt er ehrlich an, dass er in seiner Berechnung der Zusammensetzung des Phloretins genau so viel Wasserstoff abgezogen habe, wie zur Erklärung der Metamorphose erfordert werde, woraus wieder folgte, dass er 2H von 4 Atomen $C^6H^6O^2$ abziehen musste, um $C^{24}H^{22}O^8$ übrig zu behalten, was er für 1 Atom Phloretin nahm. Wiewohl auf dieses Quantum 4 Atome Bleioxyd in dem Bleisalze gefunden wurden, so machte dieses keine Schwierigkeit; denn die Bleioxydverbindung wurde zu 4 Pb $+ C^{24}H^{22}O^8$ angenommen und das Phloretin zur Klasse der mehrbasischen Säuren gezählt. Dies ist eins von den vielen Beispielen, wie ein unrichtiges Princip Irrthümer und Verwirrung in der Anwendung veranlasst. Dies ist nicht der erste Irrthum, der aus der Idee von mehrbasischen Säuren entstanden ist, und gewiss auch nicht der letzte. Wir wollen nun sehen, wie einfach die Metamorphose vorgeht:

4 Atome Phloretin	$= C^{24}H^{24}O^8$
$1\frac{1}{3}$ Atom wasserfreier Traubenzucker	$= C^8\ H^{16}O^8$
Zusammen	$= C^{32}H^{40}O^{16}$

1 Atom Phloridzin	$= C^{32}H^{38}O^{15}$
1 Atom Wasser	$= H^2\ O$
Zusammen	$= C^{32}H^{40}O^{16}$.

Digitized by Google

Stass rechnet (mit Beibehaltung seiner Verrechnung in den Wasserstoffatomen) auf folgende Weise:

1 Atom Phloretin	$= C^{24}H^{22}O^{8}$
$\frac{1}{3}$ Atom wasserfreier Traubenzucker*)	$= C^{8}H^{14}O^{7}$
1 Atom Phloridzin	$= C^{32}H^{36}O^{15}$.

Bei beiden Berechnungsweisen werden nicht weniger als 3 Atome Phloridzin vorausgesetzt. Daraus entstehen dann, mit Hinzufügung von 1 Atom Wasser, 4 Atome Traubenzucker und 12 Atome Phloretin. Ob bei dieser Metamorphose nicht noch etwas Anderes gebildet werde, scheint nicht genügend untersucht worden zu sein; geschieht dies, so ist die Berechnung ohne Werth.

Bei Betrachtung dieser Metamorphose und ihrer Ursache bietet sich eine hypothetische Ansicht dar, die vortrefflich mit dem Resultat der Analysen übereinstimmt, deren Werth aber im Übrigen dahin gestellt bleiben muss.

Wir haben gesehen, dass sich die Zusammensetzung des Phloridzins nicht in richtiger Übereinstimmung mit den Resultaten der Analysen zu einer einfachen Formel eines einzigen organischen Oxyds reduciren lässt, so dass es also wohl wahrscheinlich ist, dass es aus 2 organischen Oxyden bestehe. Wenn hier, gleichwie wir bei dem Salicin gesehen haben, das Phloretin das eine von diesen Oxyden wäre und Rohrzucker das andere, und wenn die Metamorphose darin bestände, dass der Rohrzucker durch die Säuren in Traubenzucker verwandelt würde, der sich

*) Nach Peligot. Vergl. Peligot's Analyse des Traubenzucker-Bleioxyds S. 453.

nicht mehr in derselben Art von Verbindung mit dem Phloretin erhalten könnte, so findet dabei nichts anderes statt, als die gewöhnliche Metamorphose des Rohrzuckers durch Säuren, wobei das Phloretin in Freiheit gesetzt wird, gleichwie z. B. die Schwefelsäure aus der Weinschwefelsäure, wenn in dieser das Äthyloxyd zerstört wird, und die ganze Erscheinung fällt in eine ganz gewöhnliche Kategorie. Stellen wir uns vor, das Phloridzin bestehe aus:

2 Atomen wasserfreiem Rohrzucker ($C^6 H^{10} O^5$) . . . $= 12C + 20H + 10O$
5 Atomen Phloretin ($C^6 H^6 O^2$) $= 30C + 30H + 10O$
$= 42C + 50H + 20O.$

Und für die Möglichkeit einer solchen Verbindung spricht 1) der gleiche Sauerstoffgehalt beider Oxyde und 2) das oft vorkommende Verhältniss von 2 : 5. Dann bestände das Phloridzin aus:

	Atome	Berechnet	Gefunden von Stass
Kohlenstoff . .	42	58,123	58,1
Wasserstoff . .	50	5,667	5,6
Sauerstoff . .	20	36,210	36,3.

Atomgewicht = 5523,385. Die Formel für das wasserhaltige Phloridzin wäre dann $2C^6 H^{10} O^5 + 5C^6 H^6 O^2 + 4\dot{H}$, und der Wassergehalt = 7,532 Procent. Wird dieses mit der Zusammensetzung des Salicins, so wie mit Mulder's Formeln für Salicin und Phloridzin verglichen, so zeigt sich, dass Mulder's Formeln genau die halbe Anzahl von einfachen Atomen aufgenommen haben, und dass in die neue Formel für das Phloridzin die Elemente von 2 Atomen Wasser weniger als in die analoge Formel des Salicins

eingehen, ganz übereinstimmend mit dem, was Mulder gefunden hat.

Wird dies nun auf das analysirte Bleisalz angewandt, so kann man die da vorgegangene Metamorphose auf keine einfache Weise durch blossen Wasserverlust mit dem Versuch in Harmonie bringen. Aber Stass hat gezeigt, dass das Phloridzin mit Basen an der Luft eben so leicht verändert wird, wie das Phloretin allein, und dass die Verbindungen gelb und braun werden; welche Einwirkung aber die Luft auf das Bleipräparat während seiner Bereitung und Erhitzung ausübe, kann nicht in Berechnung genommen werden.

Inzwischen muss ich bemerken, dass diese Ansicht von der Zusammensetzung sowohl des Salicins als auch des Phloridzins mit den Analysen und Metamorphosen sehr wohl im Einklang stehen kann, ohne dennoch die völlig richtige zu sein. Ich stelle sie hier nur als eine von den Wahrscheinlichkeiten dar, auf welche wir vermuthen können, und welche der Gegenstand weiterer Prüfung und Vergleichung mit der analogen Zusammensetzung anderer Körper werden kann.

2. *Mit Salpetersäure.* Von Salpetersäure wird das Phloridzin in Zucker und Phloretin metamorphosirt, aber beide fangen an zersetzt zu werden, ein jedes nach seiner Art. Aus dem Zucker entsteht unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Stickoxydgas Zuckersäure und Oxalsäure, und aus dem Phloretin ein dunkelbrauner, in Wasser wenig löslicher Körper, welchen Stass *Phloretinsäure* genannt hat, der aber *Phloretinsalpetersäure* heissen muss. Sie fällt aus der sauren Flüssigkeit nieder; sie wird gewaschen, in ein wenig Al-

Phloretinsäure.

kali aufgelöst und durch eine Säure daraus wieder gefällt. Sie ist flohfarben, sammetartig, nicht krystallisirbar. Bei + 150° wird sie unter Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Wein- und Holz-Alkohol. In verdünnten Säuren ist sie nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blutrother Farbe. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie beim Kochen, wobei sich Oxalsäure und ein wenig Pikrinsalpetersäure bildet. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				
	1	2	3	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	55,2	55,4	55,60	24	54,985
Wasserstoff .	3,8	3,7	3,77	20	3,744
Stickstoff . .	5,8			2	5,306
Sauerstoff . .	35,2			12	35,968.

Von 4 Atomen Phloretin $= C^{24}H^{24}O^{8}$ sind also 4 Atome Wasserstoff weggegangen und 2 Atome Stickstoff und 4 Atome Sauerstoff hinzugekommen. Die Sättigungscapacität der Säure ist nicht ausgemittelt worden. Die Analyse ist also ohne Controlle. Man kann sich die Verbindung vorstellen als zusammengesetzt aus:

$$
\begin{array}{lcl}
\text{3 Atomen } C^{8}H^{6}O^{2} \text{ .} & = & 24C + 18H \qquad\quad + 6O \\
\text{1 Atom Salpetersäure} & = & \qquad\qquad\quad + 2N + 5O \\
\text{1 Atom Wasser . . .} & = & \qquad\quad 2H \qquad\quad + \;\; O \\
\hline
 & = & 24C + 20H + 2N + 12O.
\end{array}
$$

3. *Einwirkung der Alkalien.* Das Phloridzin verbindet sich mit Basen zu eignen Salzen, und diese können ohne Zutritt der Luft im aufgelösten Zustande beliebig lange aufbewahrt werden. In der Luft saugen sie Sauerstoff mit Heftigkeit ein, dabei werden sie zuerst gelb, dann braun, es

Digitized by Google

entsteht in ihnen eine gemischte Metamorphose des Zuckers und des Phloretins, unter dem Einflusse des Alkali's. Diese Producte der Metamorphose sind noch zu studieren. Auch hat Stass nicht untersucht, welche Verschiedenheit in dem Gange der Metamorphose bei Überschuss von Alkali entsteht und in wie weit eine genau gesättigte Verbindung sich erhält.

Er hat die Verbindungen mit Kalkerde und mit Baryterde bereitet. Wird das Phloridzin mit Wasser und Kalkhydrat vermischt, die Lösung schnell abgeschieden und im luftleeren Raume eingetrocknet, so erhält man einen gelben krystallinischen Rückstand. Die Barytverbindung wird am sichersten erhalten, wenn man eine Lösung von Phloridzin in Holz-Alkohol mit einer Lösung von Baryt in Holz-Alkohol fällt. Durch die Verbrennungsanalyse des Barytsalzes überzeugte er sich, dass das mit der Base verbundene die unveränderte Zusammensetzung des Phloridzins hatte. Die Kalkverbindung gab 15 und die Barytverbindung 30 Procent von der Base, was nach Stass's Formel für das wasserfreie Phloridzin ungefähr 2 Atomen Basis auf 1 Atom Phloridzin entspricht; und nach der Ansicht von Phloretinzucker giebt es ungefähr $2\frac{1}{2}$ Atome Basis auf 1 Atom oder 2 Atome Phloridzin auf 5 Atome Basis, deren Sauerstoff $\frac{1}{8}$ von dem des Phloridzins beträgt.

Das krystallisirte Phloridzin absorbirt 10 bis 12 Procent trocknes Ammoniakgas, wobei es anfangs schmilzt und dann zu einer farblosen Masse erstarrt. Nach der Ansicht, dass das Phloridzin $2C^6H^{10}O^5 + 5C^6H^6O^2 + 4\dot{H}$ sei, dass es 5973,3

Digitized by Google

Atomgewicht habe und 3 Atome Ammoniak aufnehme, hat man auf 100 Theile krystallisirtes Phloridzin = 10,77.

Dieses Salz wird durch die gemeinschaftliche Hinzukunft von Luft und Wasser in der Art metamorphosirt, dass es nach einander gelb, brandgelb, roth, purpurroth und am Ende blau wird. Dabei wird sehr viel Sauerstoff absorbirt. Der blaue Körper ist ein Ammoniaksalz von einer rothen Säure, die Stass *Phloridzeïn* *) nennt. Phloridzeïn. Sie ist jedoch nicht das einzige, was gebildet wird, sondern es wird selbst dieser Körper weiter metamorphosirt zu einem rothbraunen, davon verschiedenen, welcher sich einmischt, so dass es schwierig ist, ihn rein zu erhalten.

Stass giebt als beste Art ihn einigermassen rein zu bekommen an, dass man das Phloridzin auf eine Theeschale legt, ein wenig Wasser darauf tropft und diese über einander unter eine Glasglocke stellt und unter diese zugleich auch ein Gefäss mit einer concentrirten Lösung von Salmiak, in die man zur Abscheidung von Ammoniak einmal am Tage Kalihydrat einlegt. Das Ganze wird mit Wasser abgesperrt. Auf diese Weise geht die Operation mit einer gewissen Langsamkeit vor sich. Schon nach 24 Stunden hat die Masse auf der Schale sich in eine schwarze Flüssigkeit verwandelt; man rührt sie nun wohl um, legt neues Kali in die Salmiaklösung und setzt die Glocke wieder darüber. Nach 4 bis 5 Tagen ist die Verwandlung geschehen. Man muss

---

*) Dieser Name ist ähnlich gebildet, wie Orceïn von Orcin, weil sie auf analoge Weise hervorgebracht werden.

sie immer unterbrechen, wenn noch unzersetztes Phloridzin übrig ist, weil nach völliger Metamorphose des Phloridzins der blaue Körper anfängt zerstört zu werden. Die Masse sieht nun wie ein schwarzer Syrup aus, der im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingetrocknet und von überschüssigem Ammoniak befreit wird. Eine braune Rinde, welche an den Kanten diesen Körper umgiebt, ist das Product einer über den beabsichtigten Grad hinaus fortgeschrittenen Metamorphose; sie wird mit Sorgfalt weggenommen auf welche Weise sie am leichtesten zu entfernen ist. Dann wird die Masse in der kleinsten nothwendigen Menge Wassers aufgelöst und die Lösung in eine grössere Menge von Alkohol gegossen, der das Phloridzin und eine extractartige Substanz aufnimmt, während das blaue Ammoniaksalz darin niederfällt. Dieses wird mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und mit wasserfreiem Alkohol gekocht, um daraus die letzten Mengen der rothbraunen harzartigen Substanz auszuziehen, die in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Nun wird das Salz in ein wenig Wasser aufgelöst, mit sehr wenig Ammoniak versetzt und im luftleeren Raume über Kalihydrat eingetrocknet. Man erhält es als eine feste, nicht krystallisirte Masse, die bitter ammoniakalisch schmeckt, und eine purpurblaue, im zurückgeworfenen Lichte kupferrothe Farbe hat. Sie verändert sich nicht in trockner Luft und löst sich leicht in Wasser mit schön blauer Farbe.

Säuren geben in dieser blauen Lösung einen so intensiv gefärbten Niederschlag, dass er schwarz aussieht. Wird die Lösung des Ammoniaksalzes

Digitized by Google

in Wasser erhitzt, so geht Ammoniak weg und es fällt ein rother Körper nieder, der aller Wahrscheinlichkeit nach eine Verbindung von Ammoniak mit 2 oder mehreren Atomen Phloridzin ist und welcher sich in Wasser, Alkohol und Äther nicht auflöst. Von concentrirten Säuren wird das blaue Salz ohne Zersetzung aufgelöst, die Lösung ist blutroth, giebt beim Übersättigen mit Kali Ammoniak und erhält sich roth, auch wenn alles Ammoniak weggegangen ist. Das blaue Salz kann, auf dieselbe Weise wie Indigoblau, reducirt werden; es wird dann farblos, absorbirt aber wieder Sauerstoff und wird wieder blau. Thonerdehydrat färbt sich in der Lösung blau; dabei wird diese farblos und enthält freies Ammoniak.

Das blaue Salz wurde analysirt und gab folgendes Resultat:

			Stass's Berechnung		Neue Berechnung.	
	Gefunden		Atome	Procente	Atome	Procente.
Kohlenstoff . .	46,1	45,7	32	46,0	32	45,938
Wasserstoff . .	6,2	6,2	50	5,8	52	6,095
Stickstoff . . .	6,2	6,8	4	6,6	4	6,649
Sauerstoff . . .	41,8	41,3	22	41,6	22	41,318.

Der Unterschied in beiden Rechnungen liegt in einem Äquivalent Wasserstoff, welches Stass hier, wie überall, weniger aufgenommen hat, als die Analyse angiebt.

Das Phloridzeïn, welches aus dem Ammoniaksalze gefällt wird, empfiehlt Stass auf folgende Weise zu bereiten: Man löst das blaue Salz in sehr wenig Wasser auf, mischt eine mit vielem Alkohol verdünnte Essigsäure hinzu, aber davon nicht mehr als zur Ausfällung erfordert wird. Der Niederschlag wird gewaschen mit Alkohol,

Digitized by Google

den man immer concentrirter nimmt. Man erhält das Phloridzeïn entweder in Gestalt eines dem Orceïn ähnlichen dunkelrothen Pulvers, oder zusammengebacken, durchscheinend, roth, von glasigem, harzähnlichen Bruch. Es schmeckt schwach bitter, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen und ohne sich zu verflüchtigen. Es löst sich etwas und mit rother Farbe in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser und fast gar nicht in Weinalkohol, Holzalkohol und Äther, die kaum eine Farbe davon annehmen. Durch Chlor wird es zerstört; mit Alkalien verbindet es sich, aber die Lösung nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und dabei verwandelt sich das Phloridzeïn in den erwähnten, rothbraunen, nicht untersuchten Körper.

Einem prüfenden Leser will es scheinen, als wäre das hier erwähnte Phloridzeïn eine Verbindung von Ammoniak mit der doppelten Quantität Phloridzeïn, entsprechend einem sauren Kalisalze; denn Essigsäure in Wasser ist schon eine schwache Säure, und Essigsäure in Alkohol treibt nicht einmal Kohlensäure aus, so dass sie bei diesem Versuch unmöglich den ganzen Ammoniakgehalt wegnehmen kann. Vergleicht man die Beschreibung des Niederschlags, der so mit Essigsäure erhalten wird, mit der Beschreibung des Niederschlags durch Salzsäure ohne Zusatz von Alkohol, welcher so tief gefärbt ist, dass er schwarz aussieht, so fällt dieses noch deutlicher auf. Inzwischen ist bloss der Niederschlag mit Essigsäure analysirt worden. Das Resultat der Analysen ist:

Digitized by Google

	Gefunden				Stass's Berechn.		Neue Berechnung.	
	1	2	3	4	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	49,0	48,8	48,1	49,2	64	48,0	64	47,916
Wasserstoff . .	5,6	—	5,8	5,7	90	5,5	94	5,945
Stickstoff . . .	5,0	5,4	5,1	—	6	5,1	6	5,202
Sauerstoff . . .	41,4	—	41,0	—	42	41,4	42	41,137.

Um zu sehen, was hieraus werden will, müssen wir die Atomzahlen in der Analyse des Ammoniaksalzes verdoppeln; wir erhalten dann:

$$= 64C + 104H + 8N + 44O.$$

Wird davon abgezogen $NH^4 + \dot{H}$ = $10H + 2N + 2O,$

so bleibt die nun analysirte Verbindung übrig . . . . $= 64C + 94H + 6N + 42O.$

Wird davon ferner abgezogen

$NH^4 + \dot{H}$ . . . . $10H + 2N + 2O,$

so bleibt übrig . . . . . . $= 64C + 84H + 4N + 40O.$

Gehen wir nun wieder zurück zu der Atom-Zusammensetzung des Ammoniaksalzes:

$$= 32C + 52H + 4N + 22O,$$

und ziehen davon ab $NH^4 + \dot{H}$. = $10H + 2N + 2O,$

so bleibt übrig . . . . $= 32C + 42 + 2N + 20O,$

was gerade die Hälfte von der Zahl des ersteren Restes ist; daraus folgt also, dass beide Analysen mit einander übereinstimmen, dass aber, wenn das Phloridzeïn in Alkohol mit Essigsäure ausgefällt wird, eine Verbindung von 2 Atomen Phloridzeïn mit 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Wasser niederfällt, und dass die Formel des Niederschlags dann ist $= (NH^4 + C^{32}H^{42}N^2O^{20}) + (\dot{H} + C^{32}H^{42}N^2O^{20})$, und die des Ammoniaksalzes in Übereinstimmung damit $= NH^4 + C^{32}H^{42}N^2O^{20} + \dot{H}$.

Diese vollständige Übereinstimmung der Resultate der Analysen unter sich, welche Stass selbst nicht bemerkt hat, da sie nach seiner Art zu

Digitized by Google

rechnen sich nicht wohl vereinigen lassen, macht seiner analytischen Arbeit grosse Ehre, welche gut gemacht und angegeben ist, ohne dass durch eine theoretische Betrachtung eine Correction in den von den Versuchen gegebenen Zahlen veranlasst worden ist. Von einem Chemiker, der so auftritt, kann man viel erwarten.

Er hat ferner ein Silbersalz analysirt, erhalten durch Fällung des blauen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag ist blau und nach dem Trocknen schwarz. Er verträgt nicht das Auswaschen mit Wasser, sondern er muss wohl ausgepresst werden. Auswaschen mit Alkohol scheint nicht versucht worden zu sein. Die Analyse gab:

	Gefunden		Stass Berechnung.		Neue Berechnung.	
	1	2	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	38,1	37,4	64	38,1	64	37,958
Wasserstoff . .	4,4	4,3	86	4,1	90	4,357
Stickstoff . . .	4,2	4,3	6	4,1	6	4,121
Sauerstoff . . .	28,9	30,5	40	28,9	40	31,037
Silberoxyd . . .	24,4	23,5	2	22,6	2	22,527.

Mit 86 Atomen Wasserstoff nach der von Stass gemachten Rechnung, deren Resultat jedoch von der, in der Analyse für den Wasserstoff angegebenen Zahl zu sehr abweicht, würde dieses Resultat isolirt und unerklärlich dastehen. Wird aber die Rechnung in Übereinstimmung mit dem Wasserstoffgehalt der Analyse angestellt, so ergiebt sich eine ganz normale Zusammensetzung nämlich:

2 Atome Phloridzeïn-Silberoxyd	$= 64C + 84H + 4N + 40O + 2\dot{A}g$.
2 Atome wasserfreies Ammoniak	$= 6H + 2N$
1 Atom Phloridzeïn-Silberoxyd-Ammoniak .	$= 64C + 90H + 6N + 40O + 2\dot{A}g$.

Ein Versuch über die Zusammensetzung der Bleioxydverbindung, so wie sie aus Bleiessig mit dem blauen Ammoniaksalze erhalten wird, scheint eine Verbindung von 3 Atomen Bleioxyd mit 2 Atomen Phloridzeïn auszuweisen.

Das wasserfreie Phloridzeïn ist also = $C^{32} H^{42} N^2 O^{20}$. Aber diese ist die empirische Formel. Es ist klar, dass es ein elektronegatives Oxyd enthält, verbunden mit einem anderen organischen Oxyd, das es bei der Verbindung mit Basen nicht verliert; aber wenn man auf der einen Seite einsieht, dass es auf diese Weise mit der Indigoschwefelsäure u. s. w., analog ist, so kann man die organischen Oxyde, aus denen es zusammengesetzt ist, nicht vermuthen. Es besteht aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	32	48,3195
Wasserstoff . .	42	5,1770
Stickstoff . . .	4	6,9945
Sauerstoff . . .	20	39,5090.

Was Stass für Phloridzeïn angesehen hat, ist die Verbindung von 1 Atom Ammoniumoxyd mit 2 Atomen Phloridzeïn und 1 Atom Wasser. Versucht man die Hervorbringung des Phloridzeïns nach der Idee von Phloridzinzucker mit 42 Atomen Kohlenstoff zu erklären, so zeigt schon die Zusammensetzung des blauen Ammoniaksalzes, dass davon keine Rechnung ausgehen kann. Diese weist aus, dass, wenn auch diese Idee von der Natur des Phloridzins richtig wäre, die Metamorphose durch den gemeinschaftlichen Einfluss des Ammoniaks und der Luft so eingreifend ist, dass die Atome des Kohlenstoffs nicht ihre primitive Anzahl in dem neuen Producte beibehalten.

Inzwischen verdient bemerkt zu werden, dass die von Stass gewählte Atomenzahl 32, so wie ihre Multipla und Submultipla, durchweg beibehalten werden.

Regnault *) hat folgende 3 vegetabilische Oxyde analysirt.

Mekonin. *Mekonin*:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	62,36	10	62,30
Wasserstoff . .	5,30	10	5,10
Sauerstoff . . .	32,34	4	32,60,

welche Zusammensetzung mit der von Couërbe angegebenen gleich ist. Dagegen fand er dessen Angabe unrichtig, dass das Mekonin bei + 155° koche. Es fing nicht einmal sich bei + 270° an zu verflüchtigen.

Pikrotoxin. *Pikrotoxin*:

Kohlenstoff . .	60,21	60,47
Wasserstoff . .	5,83	5,70
Sauerstoff . . .	33,96	33,83,

was hauptsächlich in dem Wasserstoffgehalt von Pelletier's und Couërbe's Analyse abweicht.

Piperin. *Piperin*:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	72,03	72,33	34	71,94
Wasserstoff . .	6,72	6,84	38	6,56
Stickstoff . . .	4,44	4,94	2	4,90
Sauerstoff . . .	16,31	15,89	6	16,70.

Imperatorin. Das *Imperatorin* ist von Döbereiner d. J. **) analysirt worden. Er fand:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	73,818	73,651	24	73,845
Wasserstoff .	6,150	6,230	24	6,028
Sauerstoff . .	20,032	20,136	5	20,127.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 157.

**) Archiv der Pharmacie XIII. pag. 62.

Dumas *) hat das Orcin analysirt. Dieser Körper kann mit Bleioxyd verbunden werden, und er giebt einen Niederschlag, wenn seine Lösung in essigsaures Bleioxyd getropft wird. Dieser Niederschlag enthielt in 3 Versuchen 79,6, 79,8 und 79,95 Procent Bleioxyd. Die Analyse des Bleisalzes gab: Orcin.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	15,75	18	15,7
Wasserstoff . .	1,14	16	1,1
Sauerstoff . . .	3,15	3	3,5
Bleioxyd . . .	79,95	5	79,7.

$= 5Pb + C^{18}H^{16}O^{3}$.

Das krystallisirte Orcin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	57,73	58,35	18	58,8
Wasserstoff . .	6,77	6,98	26	6,9
Sauerstoff . . .	35,50	34,67	8	34,3.

Das sublimirte Orcin, welches vor der Sublimationshitze viel Wasser abgiebt, bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	67,78	18	68,7
Wasserstoff . .	6,50	20	6,2
Sauerstoff . . .	25,72	5	25,1.

Das Gewicht des Gases vom sublimirten wurde durch den Versuch = 5,7 gefunden. Wenn die einfachen Volume des Radicals sich von 38 zu 2 Volumen verdichtet, und diese 2 Volumen sich bei der Verbindung mit 5 Volumen Sauerstoff von 7 zu 4 Volumen verdichtet haben, so ist das specif. Gewicht des Gases = 5,512, was um 0,188 von dem Versuch abweicht.

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 140.

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass das Orcin $= 2C^{9}H^{10} + 5O$ und das krystallisirte Orcin $= C^{9}H^{10}O^{6} + 3\dot{\overline{H}}$ ist. Aber was ist das Bleisalz? Es will scheinen, als erleide das Orcin durch die Verbindung mit der Base im Überschuss eine Metamorphose, bei der 2 Atome Wasser gebildet würden, die Dumas natürlicherweise als Wasser betrachtet, so dass das Orcin im sublimirten Zustande $C^{18}H^{16}O^{3} + 2\dot{\overline{H}}$ ist, und im krystallisirten $= C^{18}H^{16}O^{3} + 5\dot{\overline{H}}$. Es ist kein Versuch angestellt worden, um zu untersuchen, ob das Orcin aus dem Bleisalze wieder dargestellt werden könne.

Bekanntlich verwandelt sich das Orcin mit Ammoniak bei Zutritt der Luft in eine prächtig rothe Farbe, die Robiquet *Orceïn* nennt, wobei die Bestandtheile des Ammoniaks mit dem Sauerstoff der Luft zu denen des Orcins hinzutreten. Dumas fand das Orceïn zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	55,9	16	55,3
Wasserstoff . .	5,2	18	5,0
Stickstoff . . .	7,9	2	7,9
Sauerstoff . . .	31,0	7	13,0,

$= C^{16}H^{18}N^{2}O^{4}$. Eine Auflösung von Orceïn in Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen prächtig violetten Niederschlag, welcher zusammengesetzt war aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	24,6	16	24,48
Wasserstoff . .	1,8	16	2,00
Stickstoff . . .	3,5	2	3,52
Sauerstoff . . .	11,5	6	12,00
Silberoxyd . .	50,6	2	50,00,

Digitized by Google

$= \dot{A}g + C^8H^8NO^3$, woraus folgt, dass der Farbstoff ein Hydrat ist $= \dot{H} + 2C^8H^8NO^3$.

Wenn von dem Orcin	$=18C+20H+5O$
durch Oxydation in der Luft abgezogen wird	$= 2C+ 8H$
so bleibt übrig	$=16C+12H+5O$,
die mit 1 Doppelatom Ammoniak und 2 At. Sauerstoff.	$= 6H+2O+2N$
Orceïn bilden	$=16C+18H+7O+2N$.

Mag man nun annehmen, das Ammoniak sei ganz in die Verbindung eingegangen, oder es sei der Wasserstoff desselben oxydirt und nur der Stickstoff in dieselbe eingegangen, so setzt das vorhergehende Schema eine Absorption von 10 Atomen Sauerstoff aus der Luft voraus, von denen 4 Atome Kohlensäure bilden, 4 Wasser und 2 sich mit dem neuen organischen Oxyd verbinden.

Liebig*) hat durch **Will** eine Analyse vom krystallisirten Orcin machen lassen, deren Resultat folgendes ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	58,454	18	59,1
Wasserstoff . .	6,755	24	6,5
Sauerstoff . . .	34,791	8	34,4.

Es unterscheidet sich von dem der Analyse von **Dumas** durch 1 Äquivalent Wasserstoff weniger. Aber diese Analyse giebt $\frac{2}{3}$ Procent Kohlenstoff weniger, als der Formel entspricht, was das Vertrauen in die berechnete Formel vermindern kann; nimmt man in dieser nur einmal angestellten Analyse einen geringen Verlust von Kohlenstoff und Wasserstoff an, die durch unvoll-

*) Annal. der Pharmac. XXVII. p. 147.

kommenen Schluss entwichen sind, so stimmt das Resultat besser mit Dumas's Formel als mit jener überein. Dagegen fand Liebig, dass bei der Verwandlung des Orcins in Orceïn nichts anderes entsteht, und also keine Kohlensäure gebildet wird, daher es also klar ist, dass das Orceïn den ganzen Kohlenstoffgehalt des Orcins enthalten muss, nämlich 18 Atome. Berechnet man darnach die Zusammensetzung und vergleicht diese mit der Analyse, so erhält man eine recht gute Übereinstimmung, aber mit einer kleinen Abweichung in dem immer weniger sicheren Stickstoffgehalt.

	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	18	55,5
Wasserstoff . .	20	5,2
Stickstoff . . .	2	7,1
Sauerstoff . . .	8	32,4.

Der Verlauf der Metamorphose wird dann folgender:

zu 1 Atom Orcinhydrat	$= 18C + 26H + 8O$
kommt 1 Doppelatom Ammoniak	$= 6H + 2N$
und von	$= 18C + 32H + 8O + 2N$
gehen auf Kosten des Sauerstoffs d. Luft ab	$= 12H$
die 6 Atome Wasser bilden und zurücklassen	$= 18C + 20H + 8O + 2N$,

wodurch diese Metamorphose zu einer einfachen Subtraction von Wasserstoff durch Oxydation in der Luft und Hinzufügung des Stickstoffs des Ammoniaks reducirt wird.

Wiewohl die hier angegebenen Atomzahlen sehr niedrig sind und sich also dem nähern, was

Digitized by Google

als ein einziges organisches Oxyd angenommen werden könnte, so ist es doch aus den vorhergehenden Verhandlungen über das Salicin und Phloridzin wahrscheinlich, dass Orcin und Orcëin eine grössere Anzahl von einfachen Atomen enthalten und aus mehr als einen organischen Oxyd bestehen. Dass Zucker einen Bestandtheil des Orcins ausmachen kann, ist um so wahrscheinlicher, da schon sein Geschmack so süss ist, dass dadurch der Name Orcinzucker veranlasst wurde. Aber das Orcin giebt bei der Behandlung mit verdünnten Säuren keinen Traubenzucker, sondern es bleibt unverändert, wenigstens bei mehrstündigem Kochen.

Herzog*) hat gezeigt, dass Thein (und Caffein) aus einer in warmer concentrirter Salzsäure bis zur Sättigung gemachten Auflösung in grossen regelmässigen Krystallen anschiesst, die aus 86,02 Thein und 13,98 Salzsäure bestehen. Sie werden sowohl durch Wasser als auch durch Alkohol zersetzt, so dass, wenn die Lösung mit einem von diesen vermischt wird, nur Theinhydrat daraus anschiesst. Auch mit Schwefelsäure giebt das Thein ein krystallisirendes Salz, aber dieses krystallisirt weniger leicht. Diese Beobachtungen, zusammengelegt mit der Zusammensetzung des Theins und der Fällbarkeit desselben durch Gerbsäure, sprechen dafür, dass man vielleicht das Thein in die Klasse der Pflanzenbasen aufzunehmen habe. Salzsaures Thein.

Weppen**) hat aus einer Flechte, der Sticta pulmonacea, Cetrarin ausgezogen. Cetrarin.

*) Annal. der Pharmac. XXVI. pag. 344.

**) Pharmac. Centralblatt. 1838. p. 177.

Digitized by Google

Gentianbitter.

Dulk *) hat folgende Methode angegeben, um aus der Enzianwurzel den bittern Stoff rein darzustellen: Man bereitet daraus ein Alkoholextract und behandelt dieses mit Wasser, wobei Harz und Gentianin ungelöst zurückbleiben. Die Lösung enthält Zucker, der durch Hefe und Gährung zerstört wird. Die Flüssigkeit wird mit Bleizucker ausgefällt und filtrirt. Der bittere Stoff bleibt dabei aufgelöst. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun zur Sättigung der freien Essigsäure mit ein wenig Ammoniak vermischt und dann mit Bleiessig gefällt, wodurch der bittere Stoff mit ein wenig Gummi verunreinigt niederfällt. Der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, der das Gummi zurücklässt und den bitteren Stoff auflöst. Nach Verdunstung des Alkohols im Wasserbade bleibt der bittere Stoff in Gestalt einer klaren, brandgelben, äusserst bitter schmeckenden Masse zurück. Er wird in der Luft feucht, ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol, löslich in wasserhaltigem Alkohol und um so mehr, je wasserhaltiger er ist. Er löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser, röthet Lackmuspapier, enthält keinen Stickstoff und giebt bei der trocknen Destillation kein Ammoniak.

Gährung und freiwillige Zerstörung organischer Stoffe.

Es scheint zu dem grossen Haushaltungsplan der Natur zu gehören, dass kein organisches Gebilde, nachdem es einmal dem Einfluss der Lebensprocesse entzogen worden ist, unverändert weiter bestehen könne. Alles trägt in sich die Ursache seiner Zerstörung. Aber wenn wir die Phänomene

*) Archiv der Pharmac. XV. pag. 255.

der freiwilligen Zerstörung studiren, die wir unter dem gemeinschaftlichen Namen Gährung begreifen und in Weingährung, saure Gährung und Fäulniss eintheilen, so zeigt es sich bald, dass die organischen Oxyde höcht selten in ihrem reinen Zustande und durch die Verwandtschaften ihrer Elemente zu den Bestandtheilen der Luft und des Wassers zerstört werden. Die organischen Oxyde, welche wir mit Sorgfalt von fremden Einmengungen gereinigt haben, erhalten sich in unsern Sammlungen unverändert, wenn sie auch der Einwirkung der feuchten Luft ausgesetzt sind. Die Zerstörung tritt eigentlich erst in den Gemischen mit anderen Stoffen, womit sie in der Natur gemeinschaftlich vorkommen, ein, und da sie nicht in einer wechselseitigen Zersetzung der mit einander vermischten Körper besteht, so kann sie nur ihren Grund in dem katalytischen Einfluss haben, den sie auf einander unter Umständen ausüben, die ihre Metamorphose möglich machen. Sehr lehrreiche Versuche, welche dieses Verhalten bestätigen, sind von de Saussure*) angestellt worden. Er erhitzte Getraidekörner, Erbsen u. dergl. gerade bis zu einer Temperatur, in welcher die Keimkraft derselben eben zerstört wird, und liess sie darauf in Wasser aufquellen, so dass darin ein Zerstörungsprocess beginnen sollte. Wurden sie dann auf einen feinen Platindraht gereiht und bei + 16° bis + 22° in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas, vermischt mit einem gleichen Volum Wasserstoffgas, aufgehangen, so veränderten sie innerhalb einiger Tage das Volum

*) Bibliotheque universelle de Geneve. Febr. 1838. p. 380.

des Gasgemisches etwas, wiewohl unbedeutend, aber etwa $\frac{4}{5}$ von dem Sauerstoffgas waren in Kohlensäuregas verwandelt worden, und 2,7 Procent davon waren mit der in Verwandlung begriffenen Körnermasse in Verbindung getreten. Das Wasserstoffgas hatte an dem Phänomen keinen Theil genommen, sondern es fand sich unverändert wieder.

Darauf stiess er die aufgeweichten Erbsen oder Getraidekörner zu einem dicken Brei, der in der Grösse von Haselnüssen in Leinwand, mit 2 bis 3 Maschen auf den Millimeter, eingebunden und in ein gleiches Gasgemisch aufgehangen wurde. Nun wurde die Absorption des Gases viel grösser, nach Verlauf von 8 Tagen waren 33 Procent von dem Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandelt und $\frac{1}{5}$ von dem Wasserstoffgase mit einer entsprechenden Menge von Sauerstoff zu Wasser verbunden worden. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn der Brei oder die ganzen Körner unter eine Schicht von Wasser gebracht wurden, so dass die Atmosphäre nur einen begrenzten Zutritt zu der in Verwandlung begriffenen Masse hatte. Ganz gleiche Phänomene fanden statt, mit vegetabilischem Humus, in der Fäulniss vorgeschrittenem Holz, thierischem Humus u. s. w., sie brachten alle dieselben Wirkungen hervor. Frische Stoffe, z. B. Seide, Baumwolle und Sägespäne brachten sie nicht eher hervor, als bis sie anfingen eine Veränderung zu erleiden, die bei der Seide nach ein Paar Wochen bei + 22° und bei der Baumwolle nach 4 bis 5 Wochen begann. Diese schönen Versuche zeigen, dass bei der Zerstörung der organischen Materien die katalytische Kraft hauptsächlich wirkt.

Digitized by Google

So lange die Atmosphäre von einer hinreichend grossen Oberfläche dieser Materie berührt wird, so bewirkt die Kraft nur die Verbindung des Sauerstoffs mit den Bestandtheilen des organischen Stoffs; ist aber die Oberfläche nicht hinreichend, um sich in einer bestimmten Zeit mit allem Sauerstoff zu verbinden, und ist der Luft auch Wasserstoff eingemischt, so wird die katalytische Kraft auch auf das Gasgemisch ausgeübt, und Wasserstoffgas und Sauerstoffgas verbinden sich zu Wasser, ganz so, als wäre eine sehr schwach wirkende Kugel von Platinschwamm darin eingeschlossen gewesen. Der Zweck der Untersuchung war zu zeigen, dass die Atmosphäre kein Wasserstoffgas enthalten kann, weil die auf der Erde in Verwandlung begriffenen Stoffe dazu beitragen würden, das etwa vorhandene Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas zu Wasser zu verbinden.

de Saussure fand bestätigt, was schon vor ihm Faraday bemerkt hatte, dass Wasserstoffgas, dargestellt durch Oxydation von glühendem Eisen in Wasserdämpfen, sich auf diese Weise nicht mit Sauerstoff durch katalytischen Einfluss verbinden lässt und dass es sich also in einem ähnlich beschaffenen passiven Zustande befindet, den wir bei stark erhitzter Kohle, Kiesel u. s. w. kennen. Die Gase, deren Gegenwart den katalytischen Einfluss des Platins auf Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verhindern, verhindern auch die Einwirkung des Einflusses faulender Stoffe. Auf die, welche durch den Einfluss des Platins nicht katalysirt werden, z. B. auf die beiden Kohlenwasserstoffarten, auf Kohlenoxyd, bleiben auch diese Stoffe ohne Einfluss.

Digitized by Google

Hefe. Über die Natur der Hefe sind eine Menge Versuche von Quevenne*) angestellt worden. Malzhefe, d. h. die, welche sich in einer gährenden Infusion von Malz bildet, ist nach dem Auswaschen mit Wasser eine Anhäufung von feinen, sphärischen oder bisweilen eiförmigen Körperchen von fast gleicher Grösse, was jedoch zwischen $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{400}$ Millimeter variiren kann, und auf denen man bisweilen kleine schwarze Punkte sieht, die phosphorsaure Erdsalze zu sein scheinen. Zuweilen sind 2 oder mehrere Kügelchen zusammengewachsen. Sie sind nicht absolut unlöslich in Wasser, aber die Behandlung mit vielem Wasser, das immer etwas davon auflöst, beraubt sie immer mehr ihrer gährungerregenden Kraft.

Feuchte Hefe, die sich mit zerriebenem Zucker in einen klaren Syrup verwandelt, löst sich dabei nicht auf, die Kügelchen vermindern nur ihren Durchmesser, werden durchsichtig, aber der Zucker hat sich durch den Einfluss des Safts in Caramel verwandelt, und das Vermögen zu krystallisiren verloren. Die Hefe-Kügelchen röthen Lackmus. Alkohol zieht beim Kochen daraus Fett, Milchsäure und eine rothbraune extractähnliche Substanz aus. Ausserdem erhält man daraus eine andere Säure, die mit Zinkoxyd ein anderes krystallisirendes Salz bildet; aber welche diese Säure ist, wurde nicht ausgemittelt. Auch wurde das braune Extract nicht weiter untersucht, als dass es durch essigsaures Bleioxyd gefällt wurde und dass dieser Niederschlag nach dem Verbrennen

*) Journ. de Pharmac. XXIV. pag. 265 und 329.

keine Spur von phosphorsaurem Bleioxyd zeigte. Die mit Alkohol ausgekochte Hefe löst sich in Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien unvollkommen, quillt in Essigsäure nicht auf und wird dadurch auch nicht durchsichtig. Hefe aus Traubensaft, diabetischem Harn, Beerensäften, Gemischen von Zucker mit Albumin u. s. w., ist von derselben Beschaffenheit. Jede Hefe enthält vor der Einleitung der Gährung Stickstoff, aber sie verliert ihn während der Gährung, bei der sich Ammoniak bildet. Der stickstofffreie unlösliche Rückstand bewirkt keine Gährung mehr, was man schon längst wusste. Er versuchte Flüssigkeiten zwischen + 50° und + 100° gähren zu lassen, und fand, dass dabei nichts anderes als Kohlensäuregas gasförmig entwickelt wird. Aber Alkohol werde bei dieser höheren Temperatur nicht gebildet. Er kam dabei gar nicht auf den Gedanken, dass es eine wichtige Entdeckung gewesen wäre, wenn er hätte zeigen können, welcher andere Körper dabei aus dem zerstörten Zucker gebildet wird, was aber unversucht blieb.

Terpenthinöl, Kreosot, Blausäure, Oxalsäure verhindern die Gährung auch in kleinen Quantitäten; auch Säuren, selbst Essigsäure haben in Quantitäten, wenn sie nicht Minima genannt werden können, dieselbe Wirkung; Alkalien, scheinbar, es wird von ihnen die Kohlensäure aufgenommen, bis sie sich in zweifach kohlensaure Salze umgewandelt haben, dann wird die Kohlensäure-Bildung wieder sichtbar und schreitet auf die gewöhnliche Weise fort. Im Übrigen hält er es für wahrscheinlich, dass die Hefe ein organisirter, lebender vegetabilischer Körper sei, der

wachse und sich reproducire. Cagniard de la Tour*), dessen Arbeit über denselben Gegenstand im letzten Jahresberichte angeführt wurde, hat seine Arbeit in extenso bekannt gemacht.

Turpin**) hat in einer ausführlichen Abhandlung über die Ursachen und Wirkungen der Wein- und Essiggährung die Idee entwickelt, dass die Hefe und Essigmutter, u. s. w. organisirte vegetabilische Wesen seien, die sich mittelst Geschlechtsorganen und Samen in allen Flüssigkeiten fortpflanzten, in welchen für sie Nahrung vorhanden sei, und zwar mit einer Bestimmtheit, die keinen Zweifel übrig lässt, dass nicht zukünftig auch durch mikroskopische Beobachtungen bewiesen werden sollte, dass alle nicht krystallinischen Niederschläge von sphärischer, sphäroidischer, ringförmiger oder stänglicher Form, die sich progressiv in Flüssigkeiten bilden, mit Leben begabte Körper seien, die sich durch Geschlechtsverrichtungen und Samen oder Ei fortpflanzen. Wenn der Spiritus rector fehlt, so kann man fast alles beweisen, was man will.

Alkohol. Constitution desselben.

Gerhardt***) hat eine neue Ansicht von der Zusammensetzung des Alkohols, Äthers und allen davon abgeleiteten Verbindungen aufgestellt, die in folgendem besteht: die bekannte Verbindung von Chrom mit Sauerstoff und Chlor ist $= CrO^2 Cl$, das Chlor ersetzt darin das fehlende Atom Sauerstoff.

Essigsäure, $C^4 H^6 + 3O$, besteht aus 2 Atomen Oxalsäure, wovon 1 Atom die Atome des Sauer-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 206.

**) Comptes Rend. 1838. 2 Sem. p. 369.

***) Journ. für pract. Chemie XIV. p. 17.

stoffs ersetzt hat durch 6 Atome Wasserstoff $= C^2O^3 + C^2H^3$; der Alkohol, $C^4H^{12} + 2O$, besteht aus 4 Atomen Kohlensäure, in welchen $\frac{3}{4}$ des Sauerstoffs, d. h. 6O, ersetzt sind durch 6H. Der Äther besteht aus 2 Atomen Oxalsäure, in welchen $\frac{5}{6}$ des Sauerstoffs, oder 5 Atome Sauerstoff, ersetzt sind durch 5 Doppelatome Wasserstoff, $2\ddot{C} = CH^3 + C^{H^2}_{O}$. Mit dieser Spielerei hat er 37 Seiten gefüllt.

Äther.

Kane*) hat eine neue Theorie für den Äther angegeben. Er ist nicht eine Verbindung von Ätherol und Wasser, C^4H^8 mit 1 Atom $\dot{H}$, er ist nicht das Oxyd von Äthyl $= C^4H^{10} + O$, sondern er besteht aus dem Hydrür vom Ätherol $= C^4H^8 + H^2$, verbunden mit 1 Atom Sauerstoff $= (C^4H^8 + H^2) + O$, gleichwie nach seiner Theorie das Ammoniak und das Ammonium Amide von Wasserstoff sind $= NH^2 + H$ und $NH^2 + 2H$, und die Salze des letzteren ein Oxyd von diesem Amid enthalten $= (NH^2 + 2H) + O$. Der Salzsäureäther ist $(C^4H^8 + H^2) + 2Cl$.

Couerbe**) glaubt, dass der Äther im isolirten Zustande und der Äther im Essigäther, Oxaläther, u. s. w., nicht einerlei Körper seien. Wenn der eine für Äthyloxyd gehalten wird, so kann der andere $C^4H^8 + \dot{H}$ sein. Diese Auslegung einer ungleichen Zusammensetzung braucht nicht richtig zu sein, wenn auch der Vordersatz es ist. Wir kennen so viele isomerische Körper mit ungleichen Eigenschaften.

---

*) L. and E. Phil. Mag. XIV. pag. 167.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 169.

Äthyl. Löwig*) hat das Äthyl isolirt. Man giesst Äthylchlorür auf Kalium in einem Destillations-Apparate, der so eingerichtet ist, dass das Destillat leicht zurückgegossen werden kann. Das Metall überzieht sich mit Chlorkalium, wodurch Wärme entsteht, durch welche das Chlorür ins Kochen geräth und überdestillirt. Die Salzkruste muss mitunter abgestossen und darauf das Destillat zurückgegossen werden. Man fährt damit fort, so lange noch Kalium übrig ist. Dann wird das destillirte Chlorür zurückgegossen, worin sich das weniger flüchtige Äthyl auflöst. Man giesst die Lösung von dem Chlorkalium ab und destillirt sie in einem ähnlich beschaffenen kleinen Apparat, wobei das Äthyl zurückbleibt und das Chlorür übergeht bei einer Temperatur, in welcher das Äthyl nicht flüchtig ist. Man kann das Äthyl auch mit Äther ausziehen, der schneller in der Luft abdunstet, als das Äthyl, wiewohl sich allmälig auch dieses verflüchtigt. Es ist ein ölartiges Liquidum, riecht eigenthümlich, schmeckt seifenartig und zugleich scharf und brennend. Es brennt mit leuchtender Flamme. Bei der Verbrennungs-Analyse mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus: C^4H^{10}, was der Formel des Äthyls entspricht. Man kann es auch erhalten, wenn das Äthylchlorür in Gasform der Einwirkung von Kalium über Quecksilber ausgesetzt wird, wobei das Gas absorbirt wird. Es bildet sich kein beständiges Gas. Löwig verspricht eine weitere Untersuchung.

Ätherbildung. Marchand**) hat gezeigt, dass Fluorkieselgas,

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 346.

**) Journ. für pract. Chemie, XIII. pag. 499.

Digitized by Google

in hinreichender Menge von Alkohol absorbirt, Äther hervorbringt.

Masson*) hat gezeigt, dass Chlorzink in Alkohol aufgelöst und damit destillirt, denselben katalytischen Einfluss auf Alkohol ausübt, wie Schwefelsäure. Anfangs geht unveränderter Alkohol über, bis der Kochpunkt der Flüssigkeit auf + 130° gestiegen ist, dann fängt die Ätherbildung an und sie dauert reichlich fort bei + 140°; während allem diesen steigt die Temperatur, der Äther geht mit Wasser über, das durch Salzsäure sauer ist, und bei + 160° kommt Weinöl, ebenfalls gemischt mit noch sauerem Wasser. Hieraus zieht er den Schluss, dass Chlorzink dieselbe Äther bildende Kraft auf Alkohol habe, wie Schwefelsäure. Dabei dürfte jedoch die kleine Einwendung zu machen sein, dass nicht eher Äther kommt, als bis das Chlorzink in basisches Chlorzink und Salzsäure zersetzt worden ist. Es entsteht dann die Frage, ob es nicht ganz einfach die Salzsäure ist, welche die Katalyse ausübt, wiewohl dabei kein Äthylchlorür gebildet wird.

Valeriansaures Äthyloxyd ist von Grote und Otto**) dargestellt worden. Es wird erhalten, wenn man die Säure oder ein Salz davon mit Schwefelsäure und Alkohol destillirt. Aus dem Destillat, worin es enthalten ist, setzt es sich theils unmittelbar ab, theils fällt es daraus durch Wasser nieder. Gehörig von Alkohol und Wasser befreit, ist es eine farblose Flüssigkeit, die durchdringend riecht wie ein Gemisch von Aepfeln und

Valeriansaures Äthyloxyd.

*) Comptes Rend. 1838, 1 Sem. 199. 2 Sem. 1100.

**) Annal. der Pharm. XXV. p. 62 und XXVII. p. 220.

Digitized by Google

Valeriana. Specif. Gewicht = 0,894 bei + 13°. Kocht bei + 133°,5. Specif. Gewicht in Gasform = 4,558. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	64,963	14	65,056
Wasserstoff . .	10,851	28	10,625
Sauerstoff . . .	24,186	4	24,321,

oder aus 1 Atom Valeriansäure = 10 C + 18 H + 3 O
und 1 Atom Äthyloxyd . . = 4 C + 10 H + 1 O
= 14 C + 28 H + 4 O.

Wenn die Valeriansäure in Gasform besteht aus 10 Vol. Kohlenstoff, 18 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Sauerstoff, verdichtet, in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Condensation bei Säuren, mit 3 Atomen Sauerstoff, zu 2 Volumen, so wiegt

1 Vol. Valeriansäuregas = 6,4865
1 Vol. Äthyloxydgas . = 2,5809

ohne Condensation verbunden zu 2 Vol. . . . . $= \frac{9{,}0674}{2} = 4{,}5337$,

was so nahe, als man es erwarten kann, mit dem Versuche übereinstimmt.

Ätherol und Weinöl.

Marchand*) hat Analysen vom Ätherol und Ätherin gemacht. Sie wurden durch trockne Destillation von basischem schwefelsauren Äthyloxyd-Bleioxyd erhalten, welches schwefelsaures Äthyloxyd-Ätherol gab, von dem 4 Analysen die dafür angenommene Formel $\frac{4}{10}\mathrm{Ae}\dot{\mathrm{S}} + \mathrm{C}^4\mathrm{H}^8\dot{\mathrm{S}}$ bestätigten. Das Ätherol wurde daraus mit warmem Wasser abgeschieden; das Ätherin setzte sich nachher daraus ab. Beide wurden analysirt, so wie auch das nicht geschiedene Gemisch von bei-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 8.

den, und diese Analysen stimmen alle mit der Formel C^4H^8, so dass beide Körper dieselbe relative Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen haben. Marchand fand ferner, dass, wenn ein schwefelsaures Äthyloxyd-Doppelsalz nach Liebig's Vorschrift mit Kalk destillirt wird, zwar Weinöl erhalten werde, neben diesem aber auch ein wenig von einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, die farblos ist, wie Sauerkraut riecht, sich in Wasser, Alkohol und Äther löst, bei $+30^0$ kocht, sich leicht entzünden lässt und mit schwach leuchtender Flamme brennt. Sie wird durch Kalium zersetzt. Er nennt sie *Ätheron*.

Masson *) hat das Weinöl untersucht, was auf die oben angeführte Weise durch Chlorzink aus Alkohol erhalten wird; er fand, dass es aus einem flüchtigeren und einem weniger flüchtigen Theil besteht. Der erstere kocht zwischen $+30^0$ und 40^0 und besteht aus C^4O^9, der letztere kocht bei $+300^0$ und besteht aus C^4H^7. Daraus konnte kein Ätherin abgeschieden werden. Dumas, der über diese Versuche Bericht erstattet hat, erklärt, dass das Ätheron, nach den von Marchand davon angegebenen Eigenschaften, die grösste Ähnlichkeit mit dem von Masson erhaltenen flüchtigeren Product habe. Hierbei stellen sich folgende Fragen heraus: diese Formeln mit 7 und mit 9 Atomen Wasserstoff sind, wenn nicht unmöglich, doch wenigstens höchst ungewöhnlich, so dass man ihnen nur schwer Vertrauen schenken kann; es fragt sich also sehr ob sie richtig sind. Aber Dumas versichert, dass die Analysen unter

---

*) Comptes Rend. 1838. 2 Sem. pag. 1101.

Digitized by Google

seinen Augen in seinem Laboratorium gemacht worden seien. Er hat also eine Art von Verantwortlichkeit für ihre Richtigkeit. Die Bestätigung oder Widerlegung dieser Analysen bleiben dessenungeachtet wichtig *).

Marchand **) hat ferner den schwarzen Körper untersucht, welcher aus der, nach lange fortgesetzter Ätherdestillation rückständigen Schwefelsäure durch Wasser ausgeschieden wird. Er muss mit schwacher Kalilauge gekocht werden, um ihn von Schwefelsäure zu befreien. Er wurde von Erdmann analysirt, der 75,50 Kohlenstoff, 5,7 Wasserstoff, 3,631 Schwefel und 15,169 Sauerstoff fand, woraus er die Formel $\dot{\dot{\dot{S}}} + C^{50}H^{45}O^{4}$ berechnet, aber einerseits ist die Schwefelsäure darin unwahrscheinlich und anderseits giebt die Analyse dafür $\frac{2}{3}$ Procent zu wenig.

Aldehyd. Bekanntlich setzt der Aldehyd in der Ruhe zuweilen Krystalle ab, die nicht mehr Aldehyd sind und bei deren Bildung keine Veränderung in dem flüssigen Aldehyd erfolgt. Fehling ***) hat Gelegenheit gehabt, dergleichen Krystalle bei Liebig zu untersuchen, die sich aus sehr lange aufbewahrten grösseren Quantitäten von Aldehyd,

*) Dumas und Liebig, welche beide das Weinöl vorher analysirt haben, fanden:

	Dumas	Liebig	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	88,52	87,72	4	87,5
Wasserstoff . .	11,42	11,60	7	12,5,

was zwar ausweist, dass die Verbindung nicht als $C^{4}H^{8}$ betrachtet werden kann, was aber auch keineswegs zu $C^{4}H^{7}$ passt.

**) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 16.

***) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 319.

der an einem Ort gestanden hatte, an welchem die Temperatur meistens unter 0° war, abgesetzt hatten. Es wurden zweierlei Krystalle gefunden, von denen die einen schon ein Paar Grad über 0° schmolzen, und die anderen sich in fester Gestalt erhielten.

Die festen Krystalle, welche die geringere Menge ausmachten, sublimirten sich, ohne vorher zu schmelzen, bei + 120°; in offener Luft erhitzt, condensirten sich die Dämpfe zu einem Rauch von mikroskopischen, schimmernden Krystallflittern. Sie haben zufolge der Analyse die procentische Zusammensetzung des Aldehyds = $C^4H^8O^2$.

Die leicht schmelzbaren Krystalle schmelzen bei + 2°, erstarren wieder bei 0°, bilden eine flüchtige Flüssigkeit, die ätherisch riecht, etwas nach Aldehyd, aber bei weitem nicht so reizend, brennend schmeckt und bei + 94° kocht, sich nicht durch Alkali verändert, und kein Ammoniakgas absorbirt. Schwefelsäure zerstört sie und schwärzt sich dabei. Auch diese hatte die Zusammensetzung des Aldehyds, nämlich $C^4H^8O^2$. Ihr Gas wiegt 4,5157, was 3 Mal grösser ist als das specif. Gewicht des Aldehyds in Gasform. Das Gas des Aldehyds wiegt 1,5317, was mit 3 multiplicirt 4,595 giebt. Die richtige Zusammensetzungsformel für Aldehyd ist aller Wahrscheinlichkeit nach = C^2H^4O und die für diese $C^6H^{12}O^3$.

Veränderungen des Acetylchlorids durch Chlor.

Regnault*) hat das Gas von Acetylchlorid,

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 84 und Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 151. Es verdient bemerkt zu werden, dass mehrere Zahlen an beiden Orten verschieden sind und, gleichwie bei der Analyse der Pflanzenbasen, eine spätere, wenig Vertrauen erregende Correction ausweisen.

Digitized by Google

$C^4H^6 + Cl$ (Regnault's Chlorüre d'aldehydène, Jahresb. 1837 S. 321) in ein Absorptionsrohr streichen lassen, in welchen Antimonsuperchlorid enthalten war, von dem dasselbe unter Entwickelung von Wärme eingesogen wurde. Aus dieser zuletzt fest gewordenen Masse wurde durch Destillation und Behandlung mit verdünnter Salzsäure ein ölartiges Liquidum abgeschieden, welches mit dem Elaylchlorür (dem Chloräther) viele Ähnlichkeit hatte. Wurde es über wasserfreie Kalkerde abdestillirt, so gerieth es bei + 90° ins Kochen, und gab Elaylchlorür, bis der Kochpunkt bei + 115° stationär wurde. Was darauf überdestillirte, war Acetylsuperchlorid, $C^4H^6 + 3Cl$, was der Essigsäure proportional ist. Dieses bildet eine ätherartige Flüssigkeit. Specif. Gewicht = 1,442. Kochpunkt + 115°. Specif. Gewicht des Gases 4,672 bis 4,722. Nach der gewöhnlichen Berechnung fällt es zu 4,607 aus (1 Vol. Acetyl und 3 Vol. Chlor, verdichtet von 4 zu 2 Vol.) Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	18,32	4	18,29
Wasserstoff . .	2,29	6	2,24
Chlor	79,28	6	79,47.

Löst man es in Alkohol, und versetzt die Lösung mit Kalihydrat, so fällt Chlorkalium nieder, wobei sich Wärme entwickelt. Bei der Destillation geht zuerst eine sehr flüchtige Flüssigkeit über, die zwischen + 30° und + 40° kocht und deren Gas ein specif. Gewicht von 3,321 hat. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	24,89	2	25,14
Wasserstoff . .	2,19	2	2,05
Chlor	72,92	2	72,81.

Digitized by Google

Sie ist Formylchlorür $= C^2H^2 + Cl$ und besteht in Gasform aus 1 Vol. Formyl und 1 Vol. Chlorgas, verdichtet von 2 zu 1 Vol. = 3,3521 (Jahresb. 1839 S. 431). Wird das Acetylsuperchlorid weiter mit Chlor behandelt, so liefert es Salzsäure und Kohlensuperchlorid. Regnault glaubt, mit Rücksicht auf die Bildung des Formylchlorürs aus Acetylsuperchlorid, dass die rationelle Formel des letzteren $= C^4H^4Cl^4 + 2HCl$ sei. Die französische chemische Schule scheint einfache Ansichten nicht zu lieben.

Eine andere Art der Hervorbringung des Acetylsuperchlorids besteht darin, dass man Elaylchlorür mit Chlorgas sättigt, das Chlorür abdestillirt, und dann, wenn der Kochpunkt auf + 115° gestiegen ist, das Superchlorid aufsammelt, indem man ungefähr $\frac{1}{5}$ von der Flüssigkeit undestillirt zurücklässt.

Wird es mit Chlor übersättigt, bis sich keine Salzsäure mehr bildet, so erhält man ein Liquidum, welches aus $C^2H^2 + Cl^2$ besteht, d. h. Formylsuperchlorür, was ein specif. Gewicht von 1,576 hat, bei + 135° kocht und dessen Gas 5,738 bis 5,796 wiegt (1 Vol. Formylgas und 2 Vol. Chlorgas, verdichtet zu 1 Vol. = 5,7926). Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	14,41	2	14,55
Wasserstoff . .	1,22	2	1,18
Chlor	84,32	4	84,27.

Es ist schon vorher von Laurent dargestellt worden (Jahresb. 1839 S. 433). Aber Regnault glaubt, dass dessen Methode zur Darstellung schwerlich anwendbar sei. Mit Chlorgas bildet das Superchlorür unter dem Einfluss des Sonnenlichts

Digitized by Google

C^2Cl^3, dessen specif. Gewicht in Gasform von Regnault = 8,157 gefunden wurde (1 Vol. Kohlenstoffgas und 3 Vol. Chlorgas, verdichtet zu 1 Vol., geben 8,1643). Von in Alkohol aufgelöstem Kali wird das Formylsuperchlorür unter starker Wärme-Entwickelung zersetzt, es fällt Chlorkalium nieder und Wasser scheidet einen ölartigen flüchtigen Körper ab, der $C^4H^2 + Cl$ sein könnte, aber er ist wahrscheinlich gemischt, und er erleidet allmälig eine freiwillige Zersetzung.

Alkohol und wasserfreie Schwefelsäure.

Magnus*) hat von Neuem die krystallisirte Verbindung untersucht, die sich aus wasserfreiem Alkohol absetzt, wenn man ihn die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure bis zur Sättigung absorbiren lässt (Jahresb. 1834 S. 333). Sie ist nicht wasserfreie Schwefelsäure, wie er früher vermuthet hatte, sondern eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure, deren einfachste Formel $CH^2 + \ddot{S}$ ist, die wiederum analog ist der von Regnault hervorgebrachten Verbindung (Jahresb. 1839 S. 441) mit dem Unterschied, dass Regnault's Verbindung auf jedes Atom Schwefelsäure doppelt so viel Kohlenwasserstoff, wie diese, enthielt. Bei der Auflösung dieser Verbindung in Wasser entsteht Äthionsäure, von der Magnus gezeigt hat, dass sie eine eigenthümliche Säure ist und kein Gemisch von Weinschwefelsäure und Isäthionsäure, wie Liebig vermuthet hatte. Von 4 Atomen $CH^2\ddot{S}$, die sich mit 3 Atomen Wasser verbinden, entsteht 1 Atom wasserhaltige Äthionsäure, die aus $(C^4H^{10}O + 2\ddot{S}) + 2\dot{H}\ddot{S}$ besteht, worin das Wasser gegen

*) Privatim mitgetheilt.

Salzbasen vertauscht werden kann. Das Kalisalz, welches kein Krystallwasser enthält, wurde aus $C^4H^{10}O\ddot{S}^2 + 2\dot{K}\ddot{S}$ bestehend gefunden. Das Natronsalz und Barytsalz enthalten beide 2 Atome Krystallwasser. Die Äthionsäure verträgt nicht Kochen oder starkes Eindunsten im luftleeren Raum, sondern sie verwandelt sich dabei in wasserhaltige Isäthionsäure, wobei 2 Atome Schwefelsäure als freie Säure abgeschieden werden und $C^4H^{10}O\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ übrig bleibt.

Wenn die Salze von Natron und Baryt 2 Atome Wasser enthalten, die sich daraus nicht entfernen lassen (das Natronsalz verträgt + 150°, ohne etwas Wasser abzugeben), so entsteht die Frage, ob nicht auch Wasser in dem Kalisalze enthalten sei? Verhält sich dies so, so hat die Säure eine ganz andere Zusammensetzung. Die Krystalle aus dem wasserfreien Alkohol sind wasserfreie Äthionsäure $= C^2H^4\ddot{S}^2$, und das Wasser verbindet sich mit der Hälfte der Schwefelsäure zu wasserhaltiger Äthionsäure $C^2H^4\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, worin das Wasser gegen Salzbasen vertauscht wird, z. B. zu $C^2H^4\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$, von dem dann 2 Atome des Kalisalzes sich mit 1 Atom Krystallwasser verbinden, was allerdings weniger gewöhnlich, aber nicht ohne Beispiel ist. Die Salze von Natron und Baryt enthalten dagegen auf 1 Atom Salz 1 Atom Krystallwasser. Bei der Verwandlung der Säure in Isäthionsäure durch Kochen wird 1 Atom Isäthionsäure aus 2 Atomen Äthionsäure gebildet, dadurch, dass 2 Atome wasserhaltiger Schwefelsäure abgeschieden und durch 2 Atome Wasser ersetzt werden, von denen das eine sich mit dem organischen Bestand-

Digitized by Google

theil zu $C^4H^{10}O$ verbindet und das andere das Hydratwasser der Säure wird. Welche von diesen Erklärungen die richtige sein mag, ist unmöglich jetzt zu entscheiden.

Producte der Fäulniss. Quellsäure.

Barruel*) hat ein Mineralwasser von Roanne im Dep. Loire untersucht. Die hauptsächlichsten Bestandtheile desselben sind quellsaures Eisenoxydul und quellsaure Kalkerde.

Torf.

Der Torf ist in Betreff seiner elementaren Bestandtheile durch Verbrennung mit Kupferoxyd von Regnault**) und von Mulder***) analysirt worden (Siehe die Tabelle pag. 571).

Aus diesen Analysen folgt also, dass die Torfgebilde, wenigstens in einigermaassen einander ähnlichen Klimaten, auf das Genaueste dieselbe Grundmischung haben und also wahrscheinlich auch dieselben Arten von näheren Bestandtheilen in ungefähr gleichen Proportionen enthalten. Da aber Lampadius gezeigt hat, dass Quellsäure und Quellsatzsäure in den Torfarten enthalten oder doch durch Kochen mit Alkali aus ihnen ausgezogen werden können, und diese Säuren auch Stickstoff enthalten, so will es scheinen, als wäre bei diesen Analysen der Stickstoff übersehen und dem Sauerstoffgehalt beigerechnet worden.

Mulder****) hat aus den beiden friesländischen Torfarten, von denen die eine sich in und unter dem Wasser, die andere weit losere über dem Wasser erzeugt hatte und über seiner Oberfläche

*) Journ. de Chem. med. 2 Ser. IV. pag. 227.

**) Annal. der Pharmac. XXV. pag. 270.

***) Bullet. des Sc. Phys. et Nat. Neerlande I. pag. 134.

****) Privatim mitgetheilt.

	Regnault			Mulder		
Torf von	Vulcaire, bei Abbeville.	Long, bei Abbeville.	Champ de Feu, bei Framont.	Friesland. Compacter Torf.	Friesland. Torf über der Erde.	Holland.
Kohlenstoff	60,40	60,89	61,05	59,42	60,41	59,27
Wasserstoff	5,96	6,21	6,45	5,87	5,57	5,41
Sauerstoff	83,64	32,90	32,50	34,71	34,02	35,32
Asche v. 100 Th. Torf	5,58	4,61	5,33	3,80	0,91	14,25

eine erhöhte Schicht bildete, die darin vorkommenden Harze besonders ausgezogen.

Harz aus dem compacten Torf. Dieser Torf enthält wenigstens 4 Harze, von denen 2 in kaltem Alkohol löslich sind und dadurch getrennt werden können, dass das eine elektronegativ und mit essigsaurem Bleioxyd ausfällbar ist. Wir wollen dieses Alphaharz und das andere Betaharz nennen. Das dritte, das Gammaharz, wird durch kochenden Alkohol ausgezogen, und das vierte, das Deltaharz, durch Petroleum. Diese beiden sind indifferent. Die Analysen dieser Harze gaben folgende Resultate:

	α.				β.		
	Gefunden	Atome	Berechn.	Proc.	Gefunden	Atome	Berechn.
Kohlenstoff .	57,33	50	57,77	73,20	77,37	77	77,21
Wasserstoff .	7,81	80	7,55	9,57	10,98	134	10,97
Sauerstoff. .	13,44	9	13,61	17,23	11,65	9	11,82
Bleioxyd . .	21,42	1	21,07	—	—	—	—

	γ.			δ.		
	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	79,12	104	79,32	80,77	131	80,60
Wasserstoff . .	11,94	188	11,70	12,15	242	12,15
Sauerstoff. . .	8,94	9	8,98	7,08	9	7,25.

Das Atomgewicht des elektronegativen Harzes ist 6615,43. Die Berechnung nach 9 Atomen Sauerstoff für jedes Atom von diesen Harzen ist vielleicht nicht recht wahrscheinlich; aber bei so hohen Atomgewichten ist es sehr oft leicht, durch eine geringe Umrechnung zu einem wahrscheinlicheren Resultat zu gelangen, das eben so gut mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt. Wenn jedes von diesen Harzen 1 Atom Wasser enthalten hat, so kommen wir wieder auf die für die Harze gewöhnlichere Form von 4 Atomen Sauerstoff und

2 Atomen Harz auf 1 Atom Wasser, wobei jedoch die Kohlenstoffatome gerade Zahlen werden müssten, was immer auf solche Decimale fällt, auf welche unsere Beobachtungsfehler eintreffen. Inzwischen hat Mulder seine Ansicht mit der Bemerkung zu bestätigen gesucht, dass, wenn die Formel des Alphaharzes von der der folgenden abgezogen werde, von dem Betaharz $9C^3H^6$, von dem Gammaharz $18C^3H^6$ und von dem Deltaharz $27C^3H^6$ übrig bliebe. Welchen Werth diese Bestimmung haben kann, ist vor der Hand nicht möglich zu beurtheilen. Mulder glaubt, dass diese Multipla von C^3H^6 Basen repräsentiren könnten.

Harz aus dem über der Erde gebildeten Torf. Dieser Torf enthält 2 Harze, von denen das eine, das Alphaharz, elektronegativ ist und, nach der Verbindung mit Bleioxyd berechnet, 3503 Atomgewicht hat, und das andere, das Betaharz, indifferent ist, sich aber mit Schwefelsäure verbindet.

Das Alphaharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	76,20	35	75,89
Wasserstoff . .	10,21	56	9,92
Sauerstoff . . .	13,59	5	14,19.

Das darnach berechnete Atomgewicht ist = 3524,7.

Das Betaharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Allein.				Verbunden mit Schwefelsäure.		
	Gefunden		Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	80,44	80,76	45	80,68	76,30	90	76,19
Wasserstoff .	12,48	12,62	84	12,29	11,91	168	11,61
Sauerstoff . .	7,08	6,62	3	7,03	6,46	6	6,65
Schwefelsäure	—	—	—	—	5,33	1	5,55.

Digitized by Google

Die Verbindung mit Schwefelsäure ist also = $\dot{\ddot{S}}$ + $2 C^{45} H^{84} O^{3}$.

Producte der trocknen Destillation. Holzgeist.

Über den Holzgeist sind verschiedene Arbeiten vorgenommen worden, welche zum Zweck haben, die Ursache der verschiedenen analytischen Resultate auszumitteln, die bei der Analyse dieses Körpers erhalten wurden, einerseits bei den Versuchen von Liebig und anderseits von Dumas sowie von Peligot. Eine Arbeit hierüber von Leopold Gmelin*) hat gezeigt, dass der Holzspiritus aus verschiedenen Fabriken von ungleicher Mischung erhalten wird, dass Dumas's Holzgeist allerdings der Hauptbestandtheil davon ist, dass er aber auch andere flüchtige Flüssigkeiten enthält, die höchst ähnlich dem Holzalkohol sind, die aber doch nicht dieselbe Zusammensetzung haben. Aus einem von Paris erhaltenen Holzspiritus konnte Gmelin eine Flüssigkeit abscheiden, die die Zusammensetzung und Eigenschaften des Acetons hatte, von dem sich auch eine kleine Menge in dem Holzspiritus von Wattwyl zu erkennen gab, demselben, aus dem Liebig den von ihm analysirten Körper erhalten hatte. Aber in diesem Holzspiritus fand Gmelin auch eine andere flüchtige Flüssigkeit, die mittelst Chlorcalcium auf die Weise abgeschieden werden konnte, dass, nachdem die spirituöse Flüssigkeit mit Chlorcalcium gesättigt worden war, $\frac{1}{3}$ im Wasserbade davon abdestillirt wurde, das, mit einer geringeren Menge Chlorcalcium versetzt, sich in 2 Schichten trennte, nämlich in eine schwerere Lösung von Chlorcalcium in Holzalkohol und in eine dünnflüssige

*) Annal. der Pharmac. XXV. pag. 47.

Digitized by Google

Flüssigkeit. Beide zusammen wurden mit Chlorcalcium im Überschuss versetzt und 24 Stunden in Ruhe gelassen. Das Salz quoll darin unter Entwickelung von Wärme auf und sog die ganze Flüssigkeit ein. Die Hälfte davon wurde im Wasserbade abdestillirt, analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gmelin.	Liebig.
Kohlenstoff . .	54,77	54,75
Wasserstoff . .	10,12	10,93
Sauerstoff . . .	35,11	34,32.

Gmelin nennt diese Flüssigkeit *Lignon*. Sie hatte vor der Rectification über Chlorcalcium 0,83605 specif. Gewicht bei + 12°,5, und kochte bei + 61°,5. Nach der Rectification war der Kochpunkt auf + 58°,75 gefallen und das specif. Gewicht auf 0,8426 bei + 15° gestiegen. Geschmack und Geruch waren gewürzhaft ätherartig. Aus den oben angeführten Kennzeichen ist es offenbar, dass diese Flüssigkeit dieselbe ist, welche reichlich gemischt mit Holzgeist bei der Destillation von Birkenholz erhalten wird, und welche, ohne in Betreff ihrer Eigenschaften vollkommen mit Dumas's und Peligot's essigsaurem Methyloxyd übereinzustimmen, durch Kalkhydrat doch allmälig in Essigsäure, die sich mit dem Kalk verbindet, und in Holzalkohol zersetzt wird. Lignon.

Weidmann und Schweitzer*) haben aus dem Holzspiritus ungefähr auf gleiche Weise, wie Liebig, eine spirituöse Flüssigkeit erhalten, die sie *Xylit* nennen, und eine andere, die sie für Reichenbach's Mesit halten. Der Xylit kocht Xylit.

*) Poggendorf's Annal. XLIII. pag. 610.

bei + 60°. Sein specif. Gewicht ist nicht angegeben. Er mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, und sein Gas hat 2,264 specif. Gewicht. Der Mesit hat 0,808 specif. Gewicht (bei einer nicht angegebenen Temperatur), kocht bei + 63° und sein Gas hat 2,873 specif. Gewicht. Er mischt sich mit Wasser in nicht geringerem Verhältniss, als 3 Wasser mit 1 Mesit. Der Xylit giebt mit Schwefelsäure dieselben Verbindungen, die man aus dem Holzgeist erhält, auch mit Oxalsäure und Schwefelsäure. Der Mesit giebt weit weniger deutlich ähnliche Producte und die Schwefelsäure-Verbindung davon, welche nach der Ausfällung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt übrig bleibt, scheint nicht saures schwefelsaures Methyloxyd zu sein, wiewohl bei der Destillation derselbe ölartige Körper (von dem weiter unten) erhalten wird, wie mit Holzspiritus. Die Analysen scheinen fast dieselbe procentische Zusammensetzung auszuweisen:

	Xylit.			Mesit.		
	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	53,83	6	54,24	54,64	6	54,64
Wasserstoff .	10,97	14	10,32	9,97	13	9,66
Sauerstoff . .	35,19	3	35,43	35,38	3	35,77.

Es scheint ziemlich offenbar zu sein, dass das, was hier den Namen Xylit erhalten hat, ein Gemisch von Mesit mit wenig Holzalkohol gewesen ist, welcher den Mesit um so viel leichter löslich macht, dass nicht eher als bis 3 Theile Wasser, die den Mesit allein lösen, hinzugekommen sind, etwas abgeschieden wird, so wie auch dass dieser Mesit und Gmelin's Lignon ein und dieselbe Flüssigkeit sind. Aber was diese Flüssigkeit ist, lässt sich nicht so leicht ausrechnen. Um aus

Digitized by Google

1 Atom Essigsäure und 3 Atomen Methyloxyd zusammengesetzt zu sein, enthält sie offenbar zu wenig Sauerstoff, da diese die Formel $C^{10}H^{24}O^{6}$ geben, was wiederum 50 Procent Kohlenstoff entspricht. Wollte man aber das nicht unmögliche Verhältniss annehmen, dass diese Flüssigkeit auf 3 Atome Methyloxyd 1 Atom essige Säure ($C^{4}H^{6}+2O$) enthalte, so kommt die procentische Zusammensetzung den Analysen sehr nahe, sie setzt jedoch nicht völlig 54 Procent Kohlenstoff voraus. Das specif. Gewicht des Gases vom Mesit passt nämlich wohl zu 1 Vol. Essigsäure und 3 Vol. Methyloxyd, die sich von 4 auf 3 verdichtet haben, wonach das specif. Gewicht = 2,78 ist, aber es ist klar, dass dieser Gegenstand durch neue Versuche ausgemittelt zu werden verdient.

Katalyse der Methylverbindungen. Methol.

Weidmann und Schweitzer haben ferner bei dem Holzgeist und den Methylverbindungen eine Neigung beobachtet, bei der Destillation katalysirt zu werden und einen öläbnlichen Körper hervorzubringen, den sie untersucht und *Methol* genannt haben. Wird 1 Theil Holzalkohol mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure destillirt, so geht anfangs ein wenig Holzalkohol über, dann folgt unter Entwickelung von schwefliger Säure ein ölartiges Liquidum, Essigsäure und am Ende ein wenig schwefelsaures Methyloxyd. Mit 4 Theilen Schwefelsäure wird dieses Öl nicht erhalten, sondern ein Gemisch von schwefelsaurem und essigsaurem Methyloxyd, Wasser, Essigsäure und schwefliger Säure. Mit 10 Theilen Schwefelsäure erhält man beinahe reines schwefelsaures Methyloxyd, wiewohl die Schwefelsäure gleichzeitig zer-

Digitized by Google

setzt wird in schweflige Säure, während in der Retorte eine schwarze Masse zurückbleibt.

Der ölähnliche Körper, das Methol, ist dunkelgelb. Man schüttelt es mit Kalilauge, um schweflige Säure daraus auszuziehen und destillirt es darauf über kaustische Baryterde. Was zuerst übergeht, enthält ein wenig Holzalkohol und wird für sich genommen. Das darauf folgende ist farblos und wird weggenommen, wenn das Übergehende sich zu färben anfängt. Das zuletzt Übergehende ist gelb gefärbt. Das Methol ist farblos, kocht bei + 175° und hat im Übrigen alle die Eigenschaften, die dem Öl zukommen, welches Kane aus dem rohen Holzspiritus abgeschieden und analysirt hat (Jahresb. 1838 S. 334). Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	83,93	20	84,18
Wasserstoff . .	10,47	30	10,32
Sauerstoff . . .	5,60	1	5,50,

was auch mit dem Resultate von Kane's Analyse übereinstimmt.

Wird oxalsaures Methyloxyd mit Wasser behandelt, besonders in der Wärme, so bildet sich eine Lösung von Oxalsäure, während ein Öl abgeschieden wird, das in Betreff seiner Eigenschaften dem Methol gleicht. Kein Holzalkohol wird gebildet. Dieser ölähnliche Körper hat ein specif. Gewicht von nahe 1,0. Seine Zusammensetzung ist verschieden von der des Methols, nämlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	80,51	20	80,86
Wasserstoff . .	13,94	42	13,85
Sauerstoff. . .	5,55	1	5,28.

Dumas*) hat eine von **Kane** (Jahresb. 1838 S. 338) unter dem Namen Formal angegebene und analysirte Verbindung analysirt. Er nennt sie *Formomethylal* $= 3\frac{2}{6}\dot{M}e + \frac{2}{2}\dot{F}$, und er hat dabei in Rücksicht auf die Zusammensetzung und das specif. Gewicht in Gasform dasselbe Resultat wie **Kane** erhalten. **Dumas** hat das specif. Gewicht davon in Gasform ungewöhnlich gefunden, indem es $\frac{1}{6}$ von der Summe aller einfachen Volumen ausweist. Aber es sind ganz einfach, wie ich in dem erwähnten Jahresberichte gezeigt habe, 1 Vol. Formylsäure und 3 Vol. Methyloxyd von 4 auf 3 Vol. verdichtet worden, wobei also die Verdichtung von dem Volum der Formylsäure ausgemacht wird und die Verbindung ein eben so grosses Volum hat, als das darin enthaltene Methyloxydgas. Formomethylal.

Malaguti**) hat jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit angegeben, dass das Formomethylal nicht aus 1 Atom Ameisensäure und 3 Atomen Methyloxyd bestehe, weil man daraus nicht mehr Ameisensäure ausziehen könne, als $\frac{1}{2}$ Atom entspricht. Er hält es für ein Gemisch von ameisensaurem Methyloxyd und einem anderen Körper, den er Methylal nennt, und welcher durch Destillation abgeschieden werden kann. Wird die Destillation fractionirt, so enthält das zuerst übergehende das meiste ameisensaure Methyloxyd mit sehr wenig Methylal, worauf endlich das Methylal mit sehr wenig ameisensaurem Methyloxyd übergeht. Das Methylal wird rein erhalten, wenn man das Formomethylal in einer verschliessbaren Flasche

---

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 135.

**) Comptes Rendus. 1838. 2 Sem. p. 491.

Digitized by Google

mit dem $1\frac{3}{4}$ fachen Volum Wasser vermischt und, nachdem es sich darin aufgelöst hat, sehr wenig trocknes Kalihydrat hinzusetzt. Es entsteht dann eine heftige Einwirkung, bei der das ameisensaure Methyloxyd zersetzt wird, und das Methylal sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die wie Formomethylal riecht, bei $+17^0$ ein specif. Gewicht von 0,8551 hat und in Gasform 2,645 wiegt, bei $+42^0$ unter 0'',761 Druck kocht, und aus $C^3H^8O^2$ besteht. Unter dem Einfluss von oxydirenden Reagentien giebt sie Ameisensäure. Sie löst sich in 3 Theilen Wasser und nach allen Verhältnissen in Alkohol und Äther. In Gasform wird sie von 13 Vol. ausgemacht, verdichtet zu 2, wonach das berechnete specif. Gewicht $= 2,642$ ist.

Verbindungen von Methyloxyd mit Säuren, behandelt mit Chlor.

Malaguti*) giebt ferner an, dass er bei der Behandlung des essigsauren Methyloxyds mit Chlor ganz andere Resultate erhalten habe, als Laurent (Jahresb. 1839, S. 431) beschrieben hat. Es wird Salzsäure entwickelt und diese begleitet von einem flüchtigen Stoff, der einen stechenden Geruch besitzt. Die durch Chlor veränderte Flüssigkeit hat keinen fixen Kochpunkt, wird durch Destillation zersetzt und giebt mit Alkali sowohl Ameisensäure als auch Essigsäure. Die Analyse dieser Flüssigkeit gab:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	25,50	26,48	6	25,58
Wasserstoff . .	3,11	3,13	8	2,78

*) Comptes Rendus. 1838. 1 Sem. pag. 696.

	Gefunden		Atome	Berechnet
Sauerstoff . .	23,19	22,33	4	22,31
Chlor	47,75	48,02	4	49,33.

Malaguti betrachtet diese analytischen Angaben nicht als entscheidend. Sie können übereinstimmen mit der folgenden Formel (worin F Formyl und A Acetyl bedeutet) $= (F\,\mathrm{€l}^3 + 2\ddot{F}) + (A\,\mathrm{€l}^3 + 2\ddot{A})$, worin die in der Analyse ausgesetzte Anzahl von Atomen 3 Mal enthalten ist.

Benzoësaures Methyloxyd wird durch Chlor in eine Verbindung von $\frac{14}{10}\,Bz\,\mathrm{€l}^3 + 2\,\frac{14}{10}\,\ddot{B}z$ verwandelt. Das oxalsaure Methyloxyd bringt einen Körper hervor, den Wasser in Oxalsäure, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das schwefelsaure Methyloxyd giebt wasserhaltige Schwefelsäure und ein Paar Verbindungen von Kohlenstoff mit Chlor. Auch über diese Verbindungen dürften in Zukunft ausführlichere Versuche erwartet werden können.

Ich führte im vorigen Jahresberichte S. 479 die vorläufig mitgetheilten summarischen Angaben von Kane's Versuchen über das Aceton, oder den Essigalkohol, und die davon hergeleiteten Verbindungen an. Diese Arbeit ist nun herausgekommen*) und ich will hier über den Inhalt derselben Bericht erstatten. Ich habe im vorhergehenden Jahresberichte S. 481 erwähnt, dass Kane die Namen für die neuen Verbindungen von Mesit hergeleitet habe, eine Herleitung, die nicht gut gewählt zu sein scheint, theils weil Reichenbach's Mesit nicht Essigalkohol ist, theils weil die Namen lang werden und wenig wohlklingend Essiggeist.

*) Poggendorff's Annal. XXIV. pag. 473.

Digitized by Google

sind, z. B. *Mesitic-Alkohol* (Aceton), Mesitylèn, Mesityl, Mesityloxyd, weshalb ich mich berechtigt zu halten glaubte, die Benennung des Radicals dieser Verbindungen in Önyl zu ändern, eine Benennung, die ich hier in Anwendung bringen werde. Diese Arbeit ist von grossem theoretischen Werth, aber sie scheint weniger als eine vollständige Abhandlung betrachtet werden zu müssen, denn als ein einigermassen ausführlicher Entwurf zu der Arbeit über das ganze Gebiet, wodurch Kane vorläufig nur sein Prioritätsrecht festzustellen gesucht hat. Die Eigenschaften der neuen Körper sind darin sehr dürftig ausgemittelt und so gut wie nur blos im Vorbeigehen berührt, während verschiedene Zusammensetzungsformeln nach bloss zur Hälfte ausgeführten Analysen aufgestellt worden, deren Zahlenresultate oft von der Formel mehr oder weniger abweichend sind.

Aus dem, was ich im vorhergehenden Jahresberichte angeführt habe, ist es bekannt, dass der Essigalkohol aus $C^6H^{12}+2O, = 2C^3H^6O$, besteht, dass bei einer seiner Metamorphosen 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff aus der Verbindung treten und $C^6H^{10}+O$ zurücklassen, was einen eignen, dem Äthyloxyd und Methyloxyd ähnlichen, ätherartigen Körper ausmacht. Wir nennen das Radical C^6H^{10} *Önyl* und das Oxyd $C^6H^{10}+O$ *Önyloxyd* (Kane's Mesityl und Mesityloxyd oder Mesityläther).

Önyloxyd. *Önyloxyd*, $C^6H^{10}+O$, wird zwar durch Schwefelsäure aus Essigalkohol hervorgebracht, aber in gebundener Form, woraus es nicht abgeschieden werden kann, ohne eine Metamorphose zu erleiden; man erhält nämlich schwefelsaures

Digitized by Google

Önyloxyd, bei dessen Destillation in höherer Temperatur der Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff in Gestalt von Wasser mit der Schwefelsäure verbunden zurückbleibt, während eine sauerstofffreie ölartige Flüssigkeit überdestillirt, die weiter unten unter dem Namen Önol erwähnt werden soll, die jedoch immer von ein wenig unzersetztem Önyloxyd begleitet wird. Aber diese Bereitungsmethode des Önyloxyds lohnt nicht der Mühe.

Als katalysirenden Körper wendet man daher vortheilhafter Salzsäure an, wiewohl es damit sehr langsam geschieht. Um die Katalyse von einigen Unzen wasserfreien Essigalkohols zu vollenden ist es erforderlich, mehrere Tage lang wasserfreies Salzsäuregas in dasselbe einströmen zu lassen. Der Essigalkohol saugt dasselbe begierig ein und nimmt dabei eine braune Farbe an. Damit gesättigt, bildet er eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit, die unreines Önylchlorür ist, welches durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, und in Alkohol aufgelöst wird; die Lösung wird mit kleinen Portionen Kalihydrat versetzt, bis sie schwach alkalisch ist, und mit der 6 bis 8 fachen Gewichtsmenge Wassers vermischt, wodurch das, durch die Auswechselung des Chlors gegen den Sauerstoff des Kalis, neugebildete Önyloxyd niederfällt, während Chlorkalium in der Lösung zurückbleibt. So erhalten bildet das Önyloxyd eine gelbliche, ölähnliche Flüssigkeit, die mit Wasser von anhängender Mutterlauge befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird, wobei im Anfange der Destillation ein wenig wiedergebildeter Essigalkohol zugleich übergeht, der vorher abgenommen wird. Die Flüssigkeit wird dann dem

grösseren Theile nach abdestillirt aber nicht ganz, weil dann eine Portion von einem weniger flüchtigen, nicht sauerstoffhaltigen Körper zurückbleibt, derselbe, welcher bei der Destillation des Essigalkohols mit concentrirter Schwefelsäure gebildet wird, und welchen wir Önol nennen.

Das Önyloxyd, auf diese Weise bereitet, hat folgende Eigenschaften: Es bildet eine klare, farblose, öläbnliche Flüssigkeit, riecht gewürzhaft und dem Pfeffermünzöl etwas ähnlich, kocht bei + 120°, brennt mit leuchtender, weisser, etwas russender Flamme, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	73,60	6	73,88
Wasserstoff . .	10,59	10	10,05
Sauerstoff . . .	15,81	1	16,07.

Atomgewicht = 621,026. Es ist also vollkommen isomerisch mit Fremy's Metaceton (Jahresb. 1837 S. 333), von dem es sich jedoch bestimmt durch seine geringere Flüchtigkeit unterscheidet, denn das Metaceton kocht bei + 84°.

Das Önyloxyd unterscheidet sich von dem Äthyloxyd und Methyloxyd darin, dass es, so weit bis jetzt gefunden ist, mit Sauerstoffsäuren keine neutrale Verbindungen bildet, sondern alle können mit Basen zu Salzen verbunden werden, in welche dann das Önyloxyd mit eingeht. Dagegen giebt das Radical desselben Ätherarten mit Salzbildern.

Önylchlorür. *Önylchlorür*, $C^6 H^{10} Cl$, wird auf die bei der Bereitung des Önyloxyds angeführte Weise nicht völlig rein erhalten, zumal es bei der Destillation immer eine Zersetzung in Essigalkohol und Önol, das sauerstofffreie ölartige Product, erleidet.

Die beste Bereitungsmethode desselben ist, dass man in künstlich abgekühltem wasserfreien Essigalkohol nach einander kleine Portionen von Phosphorsuperchlorid auflöst. War der Essigalkohol nicht völlig wasserfrei, so erfolgt die Auflösung unter starker Wärme-Entwickelung, was jedoch bei guter Abkühlung keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Der Phosphor wird auf Kosten des Essigalkohols oxydirt zu Phosphorsäure, die ferner Wasser bindet, und das Chlor tritt mit dem dabei entstandenen Önyl zusammen. Nach Beendigung der Einwirkung wird mehr Superchlorid zugesetzt und dann tropfenweise Wasser, bis auch dann alle Einwirkung beendet ist. Auf diese Weise fährt man fort, abwechselnd Superchlorid und Wasser tropfenweise zuzusetzen, bis man auf ein Atomgewicht $C^6 H^{12} O^2$ zwei Atome PCl^5 verbraucht hat. Darauf wird das Ganze mit der 3 bis 4 fachen Gewichtsmenge eiskalten Wassers verdünnt, wobei das Chlorür in Gestalt eines schweren, schwach gelblichen Öls niederfällt, das mit der möglichst kleinen Menge Wasser abgewaschen und über Chlorcalcium, das darin nicht löslich ist, getrocknet wird. Von seinen Eigenschaften findet sich weiter nichts angegeben, als dass es frisch bereitet völlig neutral ist, dass es aber bald anfängt zersetzt zu werden, so wohl für sich selbst, als auch unter Wasser, wobei sich Salzsäure und Önol bilden, was durch eine Destillation so beschleunigt wird, dass man wenig Chlorür überdestillirt erhält. Man findet nichts angeführt zur Erklärung des Widerspruchs, der hier stattfindet in Betreff der Destillirbarkeit des weniger reinen Chlorürs, das direct durch Salzsäure

und Alkohol erhalten wird, und der Unmöglichkeit, das auf die letztere Art bereitete Chlorür zu destilliren. Das Chlorür wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	47,27	6	47,66
Wasserstoff . .	6,67	10	6,49
Sauerstoff . . .	45,88	2	45,85.

Atomgewicht = 963,68.

Önyljodür. *Önyljodür*, $C^6H^{10}J$, wird auf die Weise erhalten, dass man in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr ein wenig Jod schüttet, ungefähr die doppelte Volum-Menge Essigalkohol darauf giesst und ein Stück Phosphor hineinwirft. Das Gemisch wird gelinde erwärmt und die Flüssigkeit nach beendigter Einwirkung mit Wasser geschüttelt, wobei sich das Jodür abscheidet in Gestalt eines farblosen ölartigen Liquidums. Es hat wenig Bestand; Jod, Jodwasserstoffsäure und Kohle fangen bald an, sich daraus abzuscheiden. Die Abscheidung des Jods beruht wahrscheinlich auf der Einsaugung von Sauerstoff aus der Luft durch Jodwasserstoffsäure.

Schwefelönyl. *Schwefelönyl.* Setzt man Önylchlorür zu einer Auflösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol, und unterwirft das Gemisch einer Destillation, so wird ein gelbes Destillat erhalten, welches leichter als Wasser ist. Es enthält Önyloxyd und Önylchlorür, neben einem stinkenden Körper, der allmälig Schwefel absetzt. Kane hält es für wahrscheinlich, dass dieser Schwefelönyl ist, aber da Weinalkohol angewandt worden war, so ist es nicht leicht zu entscheiden, auf wessen Kosten die Schwefelverbindung sich gebildet hat.

Digitized by Google

Schwefelsaures Önyloxyd.

Schwefelsaures Önyloxyd. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Önyloxyd in 2 Verhältnissen, das eine davon enthält 1 Atom von jedem $^{6}_{10}\text{Öe}\,\ddot{S} + \dot{H}$, und das andere 1 Atom Oxyd und 2 Atome Säure $= {}^{6}_{10}\text{Öe}\,\ddot{S}^{2} + 2\dot{H}$. Beide behalten die elektronegative Natur der Säure und sättigen Basen in ganz demselben Verhältnisse, als wäre kein Önyloxyd damit verbunden. Kane nennt die erstere *Sulfomethylic Acid* und die andere *Persulfomethylic Acid.* Wir wollen die erstere *Önyloxydschwefelsäure* und die letztere *Önyloxyd-Doppelschwefelsäure* nennen. Die erste, die Önyloxydschwefelsäure wird am besten aus 2 Vol. Essigalkohol und 1 Vol. Schwefelsäure, und die letztere aus 1 Vol. Essigalkohol und 2 Vol. Schwefelsäure gebildet, wobei jedoch immer noch ein wenig von der ersteren, die sich gern vorzugsweise bildet, erhalten wird. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit der dreifachen Volum-Menge Wassers verdünnt, mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd gesättigt, darauf das gefällte schwefelsaure Salz abfiltrirt und die klare Flüssigkeit bis zur Krystallisation abgedunstet. Aus dem angeschossenen Salz scheidet man die Säure durch Zutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure ab, bis dadurch nichts mehr gefällt wird. Die auf diese Weise abgeschiedenen freien Säuren vertragen nicht das Verdunsten in der Wärme, weil sie sogleich anfangen nach Önyloxyd zu riechen, worauf sie sich schwärzen und schweflige Säure entwickeln. Wie sie sich bei der Verdunstung im luftleeren Raume, ohne Wärme, verhalten, ist nicht angegeben.

Digitized by Google

Von der Önylschwefelsäure ist nur ein Salz untersucht worden, nämlich das *Kalksalz*. Es schiesst beim Erkalten einer in der Wärme concentrirten Lösung in Gestalt einer Masse von kleinen Krystallen an. Diese enthalten $7\frac{1}{2}$ Procent oder 1 Atom Krystallwasser, was in der Wärme daraus ausgetrieben werden kann. Beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure zersetzt es sich mit explosiver Heftigkeit. Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kalk	23,7	1	24,1
Schwefelsäure	33,3	1	33,8
Kohlenstoff . .	30,3	6	31,0
Wasserstoff . .	4,4	10	4,2
Sauerstoff . . .	8,3	1	6,9,

$= \dot{C}a\,\dddot{S} + {}^{6}_{10}\dot{O}e.$

Der *önyloxyd-zweifachschwefelsaure Kalk* bildet eine körnige, zerfliessliche Masse, in welcher man hier und da kleine Nadeln eingemischt sieht, die wahrscheinlich das vorhergehende Salz oder auch Gyps sind. Er enthält 1 Atom Krystallwasser, das in der Wärme daraus ausgetrieben werden kann. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kalk	29,28	2	29,15
Schwefelsäure	41,22	2	41,05
Kohlenstoff . .	18,52	6	18,76
Wasserstoff . .	3,33	10	3,06
Sauerstoff . . .	7,65	1	8,16,

$= 2\dot{C}a\,\dddot{S} + {}^{6}_{10}\dot{O}e.$

Das *Barytsalz*, $2\dot{B}a\,\dddot{S} + {}^{6}_{10}\dot{O}e$, krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen, die 1

Digitized by Google

Atom Krystallwasser enthalten. Diese Salze fangen Feuer, wenn sie erhitzt werden und lassen nach der Verbrennung das Erdsalz ungefärbt zurück.

Önyloxyd-phosphorsaures Natron.

Löst man verglaste Phosphorsäure in einer gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Essigalkohols auf, so erfolgt starke Entwickelung von Wärme, bei der das Gemisch dunkelbraun wird. Als diese saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt wurde, so wurde eine sehr geringe Menge von önyloxyd-phosphorsaurem Natron erhalten, dessen Abscheidung vom unveränderten phosphorsauren Natron nicht angeführt worden ist. Dieses neue Salz schiesst in rhomboidalen Tafeln an, die in der Luft verwittern und Krystallwasser verlieren. In der Wärme schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, was 22,2 Procent beträgt und durch Hitze ausgetrieben werden kann. Die dazu erforderliche Temperatur ist nicht angegeben. Das dabei zurückbleibende Salz, 87,8 Procent, liess beim Verbrennen in offener Luft 48,8 Procent phosphorsauren Natrons zurück, während 29 Procent davon verloren gingen. Nach einem so beschaffenen Versuch berechnet Kane die Formel $\dot{Na}^2 \dddot{P} + C^6H^{12}O^2 + 5\dot{H}$, die, berechnet, 49,7 Procent phosphorsauren Natrons geben müsste. Den Rest nimmt er für 24,4 Procent Essigalkohol und 21,9 Procent Wasser. Es ist ein sehr ungewöhnliches und wenig nachahmungswürdiges Verfahren, die Existenz neuer Säuren und deren Zusammensetzung zu bestimmen blos durch Verbrennung in der Luft und Bestimmung des Gewichts des unverbrannten Rückstandes, zumal wenn dieses um $\frac{9}{10}$ Procent von dem berechneten

Verhältniss abweicht. Mit eben so grossem, wenn nicht noch grösserem Recht kann man die Formel $= \dot{N}a^2 \dddot{P}\, {}^{6}_{10}\dot{O}e + 6\dot{H}$ schreiben, da man wenigstens die wahrscheinlichere Vermuthung hat, dass die Säure Önyloxyd und nicht Essigalkohol enthält, was gegen alle Analogie ist.

Önyloxyd-unterphosphorige Säure.

Önyloxyd-unterphosphorige Säure. Wenn man ähnlich wie bei der Bereitung des Önyljodürs verfährt, aber das mit Wasser verdünnte Gemisch von Essigalkohol, Jod und Phosphor im Überschuss destillirt, so erhält man grosse Mengen Jodwasserstoffsäure, die sich gasförmig entwickelt, und in die Vorlage geht eine braune, schwere, ölartige Flüssigkeit über, die hauptsächlich aus Önyljodür besteht, das sich aber nicht reinigen lässt, und in der Retorte bleibt, wenn Phosphor im Überschuss vorhanden war, eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt und dann wie Asbest aussieht. Sie enthält eine Menge von goldglänzenden Krystallschuppen eingemischt, die bei der Auflösung in Wasser in Gestalt eines gelben Pulvers zu Boden fallen, worüber weiter unten ein Mehreres. Die Lösung ist farblos, scharf sauer und zugleich intensiv bitter schmeckend. Wird die filtrirte Flüssigkeit bis zur gehörigen Consistenz verdunstet, so schiesst daraus die darin enthaltene Säure an, nämlich die *önyloxyd-unterphosphorige Säure*. Die Eigenschaften derselben scheinen nicht genauer untersucht zu sein.

Wird die erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man ein Barytsalz, welches theilweise sogleich niederfällt, von dem aber viel in der Flüssigkeit zurückbleibt,

Digitized by Google

was daraus durch Verdunsten bis nahe, aber nicht völlig zur Trockne und Erkalten erhalten wird. Dieses Barytsalz ist önyloxyd-unterphosphorigsaure Baryterde, vermischt mit Jodbarium, das von der zurückgehaltenen Jodwasserstoffsäure herrührt. Dieses letztere Salz wird mit Alkohol ausgekocht, so lange neu aufgegossener Alkohol nach dem Kochen noch die Eigenschaft bekömmt, sich mit Salpetersäure, durch das dadurch freiwerdende Jod, zu färben. Dann bleibt ein krystallinisches Pulver zurück, welches ungefähr wie Stärke aussieht. Dasselbe ist neutral, kann entzündet werden und brennt dann mit leuchtender phosphorischer Flamme, wobei ein weisses phosphorsaures Barytsalz zurückbleibt. Die önyloxyd-unterphosphorige Baryterde ist sehr schwerlöslich in Wasser und das, was sich auflöst, wird sehr langsam aufgenommen. Salpetersäure zersetzt sie mit vieler Heftigkeit. Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wurde nur der Gehalt an Baryterde, an Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, aber nicht der an Phosphor. Es wurden 43,8 bis 44 Procent Baryterde, 19,5 bis 20,4 Procent Kohlenstoff und 3,65 bis 4 Procent Wasserstoff gefunden. Hiernach macht er folgende Berechnung:

	Atome	Berechnet
Phosphor . . .	2	17,972
Baryterde . . .	1	43,840
Kohlenstoff . .	6	21,013
Wasserstoff . .	12	3,430
Sauerstoff . . .	3	13,745,

$= Ba\dot{P} + C^6H^{10}O + \dot{H}$. Wiewohl diese Berechnung auch mit den durch die Versuche gefundenen Quantitäten der Bestandtheile übereinstimmt,

Digitized by Google

so halten die Versuche doch keine genaue Prüfung aus. $\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a}\dot{\mathrm{P}}$ giebt, wenn der Phosphor darin oxydirt wird, das, was wir zweifach phosphorsaure Baryterde, $\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a}\overset{\vdots\vdots}{\mathrm{P}}$, nennen, die 51,75 Procent Baryterde enthält. 100 Th. des Salzes lassen nach der Oxydirung mit Salpetersäure 74,3 Procent phosphorsaure Baryterde zurück und diese, analysirt durch Auflösung in Salpetersäure und Ausfällung der Baryterde mit schwefelsaurem Natron, wiesen 43,8 Procent Baryterde aus. Aber $\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a}\overset{\vdots\vdots}{\mathrm{P}}$, was nach der Formel erhalten werden müsste, konnte nicht mehr als 38,45 Procent Baryterde enthalten haben. Es ist also handgreiflich, dass der Phosphorgehalt in der Formel nicht dem Phosphorgehalt in dem also hervorgebrachten phosphorsauren Barytsalze entspricht, und dass Kane's Versuche keinem höheren Phosphorgehalte entsprechen als 13,408 Proc. oder 4,564 Proc. weniger, als die Formel voraussetzt, was sehr nahe $\frac{1}{4}$ von dem angenommenen Phosphorgehalte ausmacht. Es ist sonderbar, dass dieser Umstand Kane's Aufmerksamkeit entgangen ist, aber es geht oft so, wenn man in halb ausgeführten Analysen den Rest durch Berechnung ausfüllt. Man kann es also für ganz unbekannt halten, wie diese Art Körper zusammengesetzt betrachtet werden sollen, und dasselbe dürfte mit demselben Rechte auch von der Zusammensetzung des önyloxyd-phosphorsauren Natrons gesagt werden können.

Önol. *Essigalkohol destillirt mit Schwefelsäure.* Der Essigalkohol erhitzt sich sehr stark mit concentrirter Schwefelsäure, und das Gemisch färbt sich tief braun. Bei einem Überschuss von Schwefelsäure entwickelt sich leicht schweflige Säure in

Digitized by Google

Menge und es entstehen mehrere Körper, nämlich Önol, Önyloxyd, eine wachsähnliche und eine braune, die Flüssigkeit färbende Substanz.

Werden 2 Theile Essigalkohol mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander vermischt, und das Gemisch darauf in einer Glasretorte bei einer möglichst geringen Hitze destillirt, um das Überkochen der Masse zu vermeiden, und, wenn bei dieser Temperatur nichts mehr übergeht, die Destillation unterbrochen, so hat man in der Vorlage 2 Flüssigkeiten, eine schwerere, die ein mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser ist, und eine leichtere, die ungefähr $\frac{1}{3}$ von dem Volum des Essigalkohols ausmacht, und welche ein Gemisch von Essigalkohol mit einer ölartigen sauerstofffreien Flüssigkeit ist, das einen wachsähnlichen Körper aufgelöst enthält. Sie wird durch Waschen mit Wasser, worin ein wenig Kalihydrat aufgelöst ist, von schwefliger Säure befreit, darauf in einer Retorte in Wasserbade so lange erhitzt, als daraus noch Essigalkohol abdestillirt, darauf in einem Sandbade destillirt, mit Zurücklassung einer gewissen Portion, die weniger flüchtig ist als Önol, und welche dieses verunreinigen würde, wenn man alles überdestilliren wollte. Das Destillat, 24 Stunden lang über Chlorcalcium getrocknet, abgegossen und noch 1 Mal rectificirt, giebt reines Önol. Kane nennt es *Mesitylène*. Der Name Önol ist von Önyl hergeleitet, nach demselben Princip, wie Ätherol von Äther.

Man kann das Önol erhalten, wenn gleiche Theile Essigalkohol und concentrirte Schwefelsäure, umgeben von einem Kältegemisch, ver-

mischt und darauf mit der doppelten Volummenge Wasser verdünnt werden, wobei sich eine braune, dicke Lösung der wachsähnlichen Substanz in Önol oben auf abscheidet. Man dunstet davon ein wenig eingemischtes Önyloxyd ab, und destillirt es auf die angeführte Weise. Aber man erhält es schwierig völlig rein.

Das reine Önol ist ein öläbnliches, farbloses Liquidum, welches zwiebelähnlich riecht, leichter als Wasser ist, bei + 135°,6 kocht entzündet werden kann und dann mit leuchtender und rusender Flamme verbrennt. Alkalien wirken nicht darauf. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	90,14	6	3	90,19
Wasserstoff . .	10,39	8	4	9,81

Wird der Essigalkohol als $C^6H^{12}O^2$ betrachtet, so ist es klar, dass die Schwefelsäure ihn in C^6H^8 und in 2 Atome Wasser katalysirt, und wenn man ihn als C^3H^6O betrachtet, so ist er in C^3H^4 und in 1 Atom Wasser katalysirt worden.

Pteleyl. *Önol mit Chlorgas.* Wird Önol einem Strom von trocknem Chlorgas ausgesetzt, so wird letzteres absorbirt und Salzsäuregas entwickelt, bis am Ende eine krystallinische Verbindung übrig bleibt, in welcher jedoch die letzte Portion Önol schwierig von dem Chlor berührt wird. Man reinigt es aber leicht davon, wenn man es in kochendem Äther auflöst, aus dem es dann beim Erkalten anschiesst. Diese Auflösung und Krystallisirung muss ein Paar Mal wiederholt werden. Die Krystalle trocknet man in einer Presse zwischen Löschpapier, so dass man sie nicht in offener Luft verweilen lässt. Sie sind feine, farblose,

Digitized by Google

vierseitige Prismen, sehr ähnlich dem zweifach schwefelsauren Chinin. Sie lassen sich unzersetzt sublimiren, wozu aber eine höhere Temperatur nöthig ist. Sie sind unlöslich in Wasser; ob sie sich in Alkohol lösen, ist nicht angegeben. Sie werden durch Alkali zersetzt, auch wenn sie in Alkohol aufgelöst worden sind. In Ammoniakgas lassen sie sich unverändert sublimiren. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	49,15	6	48,867
Wasserstoff . .	4,34	6	3,988
Chlor	46,51	2	47,155,

$= C^6 H^6 + Cl$ *). Atomgewicht = 938,721. Das Chlor wurde nur aus dem Verlust berechnet, ohne dass Versuche zu seiner besonderen Bestimmung angeführt worden sind. Das $C^4 H^8$ in dem Önol giebt also, mit 2 Atomen Chlor, 2 Atome Chlorwasserstoffsäure, und dabei bildet sich ein neues Radical, $C^6 H^6$, das sich mit 2 anderen Atomen Chlor verbindet. Da dieses Radical eine gleiche

*) Ein Beweis, zu welchen Ungereimtheiten in den Formeln eine, von den allgemein angenommenen Atomen abweichende Berechnung führen kann, ist, dass Kane, welcher in England nach englischer Weise das Atom des Wasserstoffs zu 12,5 und das des Chlors zu 442 berechnet, die Formel $C^6 H^3 Cl$ giebt, und in den von ihm ausgegangenen französischen Anmerkungen, wo er die Atome des Wasserstoffs und Chlors nach französischer Weise nur halb so schwer als in England, aber dabei auch nach Dumas's Weise das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur halb so gross wie gewöhnlich berechnet, die Formel $C^{12} H^6 + Cl$ giebt. Wir haben also, zusammen mit der in dem Text aufgenommenen, 3 Formeln für ein und dieselbe Verbindung, die alle einerlei Zusammensetzungsansicht ausweisen sollen.

Digitized by Google

Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen enthält, und da dasselbe bei der Huminsäure der Fall sein soll, die von einigen Schriftstellern Ulmin genannt wird, nach einer unrichtigen Herleitung von Thomson, der den Absatz in dem Extract der Rinde von Ulmus campestris mit der Huminsäure für identisch hielt, so hat Kane für das neue Radical den Namen *Pteleyl* vorgeschlagen, abgeleitet von dem griechischen Namen des Ulmbaumes *πτελεη*, und zufolge dessen den hier erwähnten Körper Pteleylchlorür genannt. Dies heisst einen Namen weit herholen.

Pteleyljodür. Kane hält die goldglänzenden Krystallschuppen, die sich bei der Bereitung der önyloxyd-unterphosphorigen Säure (S. 590) bilden, für eine Verbindung von Pteleyl mit Jod $= C^6H^6 + J$. Werden die Schuppen zur Befreiung von anhängender Säure mit Wasser abgewaschen, so zerfallen sie zu einem gelben Pulver. Dieses kann sublimirt werden, aber erst bei einer Temperatur, die dem Glühen nahe kommt. Man erhält dabei ein goldglänzendes Sublimat. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Äther, aus dem es in glänzenden Schuppen anschiesst, die beim Trocknen ihren Glanz verlieren. In Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es zersetzt, wobei es, unter Absatz von Kohle, freies Jod und ein wenig Jodwasserstoffsäure giebt. Diese Zersetzung scheint inzwischen auszuweisen, dass es nicht so zusammengesetzt ist, wie Kane vermuthet hat, da es 3 Mal so viel Wasserstoff enthält, als erforderlich ist, um mit dem Jodgehalt Jodwasserstoffsäure zu bilden. Freies Jod dürfte also nicht entwickelt werden, sondern statt dessen Jodwasser-

Digitized by Google

stoffsäure und Wasserstoffgas, wenn Kohle übrig bleibt. Vergleicht man die Beschreibung seiner Eigenschaften mit denen des Jodkohlenstoffs und mit dessen Verhalten im glühenden Rohr, so sieht es aus, als bestehe dieser Körper hauptsächlich aus Jodkohlenstoff.

Veränderung des Essigalkohols mit oxydirenden Körpern. Schwefelsäure und Braunstein wirken darauf ein, wie Schwefelsäure allein. Das Mangansuperoxyd soll unverändert bleiben, was jedoch wenig begreiflich zu sein scheint, in so fern der Essigalkohol selbst die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt.

Mit *Salpetersäure*, die mit Wasser verdünnt ist, kann der Essigalkohol ohne Veränderung destillirt werden. Mit concentrirter Salpetersäure destillirt geht die Wirkung leicht in Explosion über. Wird aber der Essigalkohol mit seiner halben Gewichtsmenge starker Salpetersäure (deren specif. Gewicht nicht angegeben ist) vermischt und das Gemisch bis zum anfangenden Aufbrausen erhitzt, dann aber in kaltes Wasser gesenkt, um es bis zum Aufhören der Einwirkung abzukühlen, und darauf noch mehrere Male nach einander auf diese Weise erhitzt und abgekühlt, so kann man die Producte der Einwirkung der Salpetersäure erhalten, wenn man die Flüssigkeit am Ende mit der 5 bis 6fachen Volummenge Wassers vermischt, wobei ein schwerer, blassgelber, ölähnlicher Körper abgeschieden wird, der mit Wasser, zur Entfernung von freier Säure, wohl ausgewaschen und darauf über Chlorcalcium getrocknet wird. Er ist ein Gemisch von 2 Flüssigkeiten, von denen die eine dünn und leichtflüssig, die andere dick

und schwerflüssig ist. Je kürzere Zeit die Säure eingewirkt hat, um so mehr erhält man von der ersteren und umgekehrt. Sie können nicht richtig getrennt werden.

Salpetrigsaures Pteleyloxyd. *Die dünnere von diesen Flüssigkeiten*, welche erhalten wird, wenn man die Wirkung der Salpetersäure schnell unterbricht, enthält jedoch immer etwas von der dickeren. Sie hat nicht anders als in diesem Gemisch studirt werden können. Sie ist schwerer als Wasser, riecht durchdringend, schmeckt süsslich, verdunstet nicht im Wasserbade und, versucht man in stärkerer Hitze sie zu destilliren, so explodirt sie, zersprengt das Gefäss, dessen Stücke man mit Kohle bedeckt findet, und man sieht dabei einen aus roth und weiss gemischten Rauch. Sie kann daher durch Destillation nicht gereinigt werden. Ein in dieselbe getauchtes und darauf getrocknetes Papier brennt nach dem Anzünden, als wäre es mit einem salpetersauren Salz durchdrungen. Alkali löst sie sogleich mit dunkelbrauner Farbe auf; was daraus wird, ist nicht untersucht. Wie sie sich zu Alkohol und Äther verhält, ist nicht angegeben. Da sie nicht von der schwerflüssigen Flüssigkeit gereinigt werden konnte, so konnte auch ihre Analyse kein genaues Resultat geben. Kane fand (wie, ist nicht angegeben), dass sie 44,57 bis 50,43 Proc. Kohlenstoff und 4,02 bis 4,35 Proc. Wasserstoff enthält. Bei dem einen Versuche war der Kohlenstoff zu dem Wasserstoff, wie 6C zu 6,64H und bei dem anderen wie 6C zu 6,34H. Daraus schliesst er, dass das richtige Verhältniss $C^6H^6O + \ddot{N}$ sei, worin 42,8 Procent Kohlenstoff und 3,5 Procent Wasserstoff enthalten sein müssen,

und nennt die Flüssigkeit in Folge dieser wenig zuverlässigen Versuche *salpetrigsaures Pteleyloxyd.* Es ist allerdings möglich, dass die Flüssigkeit eine so zusammengesetzte Verbindung enthalten kann, aber bewiesen ist dies nicht.

Die dickere von diesen Flüssigkeiten kann auf andere Weise bereitet und rein erhalten werden. Die Salpetersäure verwandelt nämlich beim Kochen das Önol in dieselbe. Ihre Bildung aus Essigalkohol mit Salpetersäure beruht also darauf, dass die Salpetersäure den Alkohol zuerst in Önol verwandelt und darauf dieses oxydirt. Önoloxyd, Pteleyl-Aldehyd.

Nachdem alle weitere Einwirkung der Salpetersäure auf das Önol aufgehört hat, wird Wasser zugesetzt, und damit die Salpetersäure ausgewaschen. Der Rückstand wird darauf über Chlorcalcium getrocknet. Das Product hat folgende Eigenschaften: Es ist eine rothgelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, die süsslich und durchdringend riecht. In Wasser ist sie etwas löslich. Wie sie sich zu Alkohol und Äther verhält, ist nicht angegeben worden. Alkalien lösen sie sogleich mit dunkelbrauner Farbe auf. Sie absorbirt Ammoniakgas, wird braun, einem Harz ähnlich und löst sich dann in Wasser, aus dem man durch Verdunstung Krystalle von einem Ammoniaksalz erhalten kann. Salpetersaures Silberoxyd giebt in dieser Lösung einen gelblichen Niederschlag, der sich beim Kochen in Folge der Reduction des Silbersalzes schwärzt, das gänzlich zu Silber reducirt wird, wenn einige Tropfen Kalilauge zugesetzt werden. Es setzt sich jedoch kein spiegelndes Silber auf das Glas ab. Die

Digitized by Google

rothgelbe Flüssigkeit wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	63,70	63,95	6	64,8
Wasserstoff . .	7,22	7,00	8	7,0
Sauerstoff . . .	29,08	27,05	2	28,2.

Eine Analyse, die constant um 1 Procent im Kohlenstoffgehalt von der Rechnung abweicht, scheint zu beweisen, dass die Rechnung nicht nach einer richtigen Formel gemacht worden ist, wozu man auch noch hinzufügen kann, dass nicht untersucht wurde, ob der rothgelbe Körper nicht auch Stickstoff enthalte, sondern dass alles was nicht Kohlenstoff und Wasserstoff war, für Sauerstoff genommen wurde. Die Zweifel des Lesers werden nicht einmal durch die Angabe beseitigt, wie sich der rothgelbe Körper in einer erhöhten Temperatur verhält, ob er flüchtig ist oder nicht. Kane nennt ihn *Mesitic-Aldehyd* und gründet diese Benennung auf den Umstand, dass er, gleichwie der Essig-Aldehyd, durch Alkali braun wird, und dass er mit Ammoniak ein krystallisirendes Salz giebt, durch dessen Säure Silberoxyd reducirt wird. Alle diese Gründe sind sehr leichtfertig. Aber in Betreff der Benennung, wenn der Aldehyd ein Genus von ähnlichen Körpern wird, so müsste der Zusatz zu dem Genusnamen, welcher die Species andeutet, von der Säure hergenommen werden, die durch die Einwirkung von Ammoniak aus dem Aldehyd gebildet wird, und welche Kane für ein Oxyd des Pteleyls hält, ohne dass er einige Versuche darüber beschrieben hat. Sie müsste also *Pteleyl-Aldehyd* genannt werden, im Fall diese Ansicht von ihrer Zusam-

Digitized by Google

mensetzung annehmbar wäre, was mir sehr unsicher, wenn nicht zu sagen unwahrscheinlich zu sein scheint. Eine andere Ansicht ist, dass man sie als ein ganz einfaches Oxyd von Önol $= C^6 H^8 + 2O$ oder $C^3 H^4 + O$ betrachtet.

Mesitic-Chloral.

Wird Essigalkohol mit Chlor behandelt, so liefert er einen ölartigen Körper, der zuerst von Matteucci (Jahresb. 1833 S. 303) erhalten und darauf genauer von Liebig (das. S. 304) untersucht wurde. Um diesen Körper darzustellen, verfährt man ganz so, wie Liebig für die Zersetzung des Weinalkohols durch Chlor vorgeschrieben hat. Man erhält viel salzsaures Gas, und am Ende bleibt ein ölartiger Körper zurück, der über Chlorcalcium von Wasser befreit wird. Er bildet ein ölartiges, farbloses, schweres Liquidum, riecht höchst reizend, reizt die Augen so stark, dass die Empfindung mehrere Tage fortdauert, zieht Blasen auf der Haut, die schwieriger wieder heilen, als die von spanischen Fliegen. Er kocht bei $+126^0,5$, wird während der Destillation partiell zersetzt, dabei entwickelt sich Salzsäuregas, während das Liquidum gefärbt und undurchsichtig wird. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	28,48	6	12	28,86
Wasserstoff . .	3,00	8	16	3,13
Sauerstoff . . .	11,69	2	4	12,53
Chlor	56,83	4	8	55,48.

Kane giebt dafür die Formel $= C^6 H^8 O^2 Cl^2$ und hält es dem Chloral analog, weshalb er es *Mesitic-Chloral* nennt. Es ist jedoch offenbar, dass, wenn man die Zusammensetzungsart von beiden (die des Chlorals s. Jahresb. 1839 S. 430)

vergleicht, sie nicht zu einer Klasse von Körpern gehören, sondern dass das hier beschriebene zu derselben Verbindungsart gehört, wie Liebig's und Wöhler's Chlorbenzoyl, d. h. dass es aus einer Säure und einem Superchlorid des Radicals derselben Säure besteht.

Die Verbindung enthält gleiche Äquivalente Chlor und Sauerstoff. Von Alkali wird sie aufgelöst und giebt dabei Veranlassung zur Bildung eines Chlorürs von dem Alkali und einem schwarzbraunen Salze von einer organischen Säure, die Kane Pteleylsäure nennt, und welche er als aus $C^6H^6O^3 + \dot{\bar{H}}$ bestehend annimmt. Dieser Wassergehalt würde dann in der analysirten Chlorverbindung enthalten sein, was gegen alle Analogie ist. Dagegen kann sie bestehen entweder aus $C^3H^4\bar{Cl}^2 + C^3H^4O^2$, oder aus $C^6H^8\bar{Cl}^4 + C^6H^8O^4$, und sie würde in diesem Falle eine Verbindung von Önolsuperchlorid mit Önolsäure sein. Die Sättigungscapacität der Säure, welche bei der Einwirkung des Alkalis entsteht, entscheidet diese Frage. Aber das ist noch nicht geschehen. Kane giebt nur an, dass die Säure mit Alkalien braune lösliche Salze bildet, die Silberoxyd nicht reduciren.

Wird Essigalkohol mit übermangansaurem Kali behandelt, so fällt Mangan in oxydirtem Zustande nieder, während sich ein neutrales Kalisalz bildet, das eine dabei neu gebildete Säure enthält, die jedoch nicht lange von Bestand ist, sondern bald in Kohlensäure und eine andere, ebenfalls neue Säure von grösserem Bestand zerfällt. Diese Säuren sind jedoch bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Digitized by Google

Essigalkohol mit Platinchlorid.

Zeise*) hat die zersetzende Einwirkung des Essigalkohols auf Platinchlorid untersucht und darüber eine gedrängte Übersicht mitgetheilt. Wird Platinchlorid in ein wenig Essigalkohol aufgelöst und die Lösung in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden lang stehen gelassen, so setzt sich daraus ein Körper in kleinen, unregelmässigen gelben Krystallen ab. Diesen Körper nennt Zeise *Metacechlorplatina*. Dieser siebensilbige Name ist in Betreff seiner ersten 3 Silben gebildet nach dem Wort Metaceton, was S. 584 als ein mit dem Önyloxyd isomerischer aber nicht identischer Körper, erhalten bei der Destillation von Harz mit Kalk, angeführt wurde. Der gelbe krystallinische Körper besteht aus 1 Atom Platinchlorür und 1 Atom Önyloxyd $= Pt\,Cl + C^6\,H^{10}\,O$, er ist Önyloxyd-Platinchlorür.

Wird 1 Theil Platinchlorid in $2\frac{1}{2}$ Theilen Essigalkohol aufgelöst und die Lösung destillirt, so geht Salzsäure, Wasser und eine ätherartige Flüssigkeit über, deren Natur noch nicht genauer bestimmt worden ist. In der Retorte bleibt eine braune, saure, theerähnliche Masse zurück, die mit neuen Portionen Wassers so oft wiederholt durchgeknetet wird, als sich dieses noch braungelb färbt. Das abgegossene Wasser fängt bald an sich von unten auf zu trüben und setzt im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunden eine Menge kleiner, gelber Krystalle von Önyloxyd-Platinchlorür ab. Die Mutterlauge wird im luftleeren Raume verdunstet, in den man sowohl Schwefelsäure zur Aufnahme von Wasser, als auch Kalkerde zur Aufnahme von

*) Poggendorff's Annal. XLV. pag. 332.

Digitized by Google

Salzsäure gestellt hat. Dabei bleibt ein ähnlich beschaffener Theer zurück, aus dem durch neue Behandlung mit Wasser noch mehr Krystalle erhalten werden können, die aber brauner sind. Man löst sie in der sauren überdestillirten Flüssigkeit auf, verdunstet die filtrirte Lösung bis zur Syrupdicke und behandelt sie wieder mit Wasser, was dann aufs Neue Krystalle absetzt, die reiner als zuvor sind. Löst man sie jetzt in Essigalkohol und concentrirt die Lösung durch Destillation, so schiesst daraus fast alles rein an.

Das Önyloxyd-Platinchlorür ist schwefelgelb und fast geruchlos. Die Krystalle sind klein. Verliert bei + 100° im luftleeren Raum nichts an Gewicht. Ist brennbar mit grünlicher Flamme und Zurücklassung von silberweissem Platin. Schwärzt sich bei der trocknen Destillation ohne aufzuschwellen und giebt ätherartige, am Ende nach Salzsäure riechende Dämpfe, von denen sich wenigstens ein Theil zu einem ölartigen Liquidum condensiren lässt. In der Retorte bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches Kohle und Platin enthält, angezündet werden kann und wie Zunder verglimmt mit Zurücklassung von silberweissem Platin. Die gelben Krystalle lösen sich wenig oder nicht in kaltem Wasser. Von kochendem Wasser werden sie verändert, sie werden dabei braun und schleimig, das Wasser wird gelb und setzt darauf eine braune flockige Substanz ab. Alkohol löst in der Kälte wenig und beim Kochen etwas davon auf, was beim Erkalten in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers wieder niederfällt. Äther löst sie nicht auf. Salzsäure löst etwas beim Kochen davon auf und das Salz in der Lösung

wird nicht durch Kochen zersetzt. Kalihydrat löst sie zu einem braunen Liquidum auf. Auch von Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium werden sie beim Kochen aufgelöst, ohne durch die Kochhitze zersetzt zu werden.

Das Önyloxyd-Platinchlorür, dessen Bildung sehr viele Analogie mit der des Elayl-Platinchlorürs hat, unterscheidet sich doch in der Analogie der Zusammensetzung davon dadurch, dass es ein Oxyd enthält und das letztere ein Radical.

Die saure Masse, welche durch Verdunstung im luftleeren Raum erhalten wird, und aus der durch Wasser ein unreineres Önyloxyd-Platinchlorür ausgezogen worden ist, giebt bei der trocknen Destillation unter starkem Aufbrausen ein ölartiges gefärbtes Liquidum, welches nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde einen flockigen kohlschwarzen Körper absetzt, wobei das Liquidum farblos wird. Wird der schwarze Körper abgeschieden und gelinde erhitzt, so brennt er mit Explosion ab. Seine Zusammensetzung ist noch nicht untersucht worden. Zeise giebt ihn vorläufig den Namen *Pyracechlorplatina.* Wir hoffen, dass dies blos *vörläufig* geschehen ist. Man muss stets Bergmann's Rath an Guyton de Morveau bei der Gründung der chemischen Nomenclatur vor Augen haben: „*Ne faites point grace à aucune denomination impropre.*"

Die harzartige Masse, welche bei der Destillation des Essigalkohols mit Platinchlorid zurückbleibt, und welche mit Wasser so oft wiederholt ausgezogen worden ist, als dieses noch etwas davon auflöst, nennt Zeise *Platinharz.* Man erhält viel davon. Es ist schwarzbraun, in der

Digitized by Google

Kälte spröde, von glasigem Bruch, in der Wärme weich, so dass es wie Wachs geknetet und selbst in Fäden gezogen werden kann, brennt wie ein Harz mit leuchtender und an den Rändern mit grünlicher Flamme, und lässt dabei Platin zurück. Bei der trocknen Destillation schwillt es auf, und liefert Producte, die sich grossentheils condensiren lassen. Der Rückstand ist ein schwierig verbrennbares Kohlenstoffplatin. Das Platinharz löst sich vollständig in Alkali auf. Essigalkohol löst den grösseren Theil davon auf. Weinalkohol und Äther lösen nur einen Theil von dem Platinharz auf. Behandelt man das Ungelöste, nachdem es mit Weinalkohol und Äther erschöpft worden ist, mit Aceton, so löst es sich auf und Äther fällt aus der Lösung einen schwarzbraunen Körper, den Zeise *Chloraceplatin* nennt. Dieser Körper ist nur in Essigalkohol und in Kalihydrat löslich.

Das Alkohol- und Ätherextract des Platinharzes scheint 2 besondere Körper zu enthalten. Zeise's wohlbekanntes Vermögen die Zusammensetzung sehr verwickelter Körper mit der äussersten Genauigkeit auszumitteln, giebt uns Hoffnung zu höchst interessanten Resultaten, wenn diese schöne Arbeit vollendet sein wird.

Dumasin. Kane*) destillirte den braunen, unreinen essigsauren Kalk, der in Holzessig-Fabriken zur Reinigung der Essigsäure bereitet wird, und erhielt dabei einen braunen Holzessig, auf dessen Oberfläche sich eine Schicht von einem braunen Öl befand. Dieses wurde mit Wasser ausgewaschen, welches daraus dem Volum nach die Hälfte an

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 494.

Essigalkohol auszog und ein brenzliches Öl zurückliess, welches einer fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die Destillation begann bei + 71° und der Kochpunkt stieg bis zu + 126°. Die Portion, welche zwischen + 104° und + 126° überging, wurde zusammen genommen und darauf rectificirt, wobei es einen fixen Kochpunkt bei + 120° hatte. — Es ist in Wahrheit nicht leicht zu begreifen, wie eine Flüssigkeit, die bei + 104° kocht, mit der identisch sein kann, welche bei + 120° kocht, wiewohl man wohl versteht, dass von 2 wenig ungleich flüchtigen Flüssigkeiten ein Gemisch erhalten werden kann, das bei einer Mitteltemperatur, die in der Gradzahl wenig verschieden ist, von Anfang bis zu Ende destillirt. Inzwischen hat nun diese Flüssigkeit, die für ungemischt gehalten wurde, den Namen* *Dumasin* erhalten. Sie ist farblos, riecht brenzlich, löst sich in Alkohol und Äther, und giebt mit Salpetersäure eine eigne, noch nicht analysirte Säure. Ihr Gas wiegt 5,204. Sie wurde bei einem einzigen Versuche zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	78,82	10	79,30
Wasserstoff . .	10,44	16	10,35
Sauerstoff . . .	10,72	1	10,35,

$= C^{10}H^{16} + O$. Wenn sich 10 Vol. Kohlengas, 16 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas auf 2 Vol. condensirt haben, so wiegt sie in Gasform nach der Rechnung = 5,3156.

Sie hat dasselbe specif. Gewicht in Gasform und dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Campher. Der Name Dumasin ist ihr Dumas zu Ehren gegeben worden. Allerdings ist die

Digitized by Google

Achtung für grosse Verdienste rühmenswerth, aber man kann es nicht billigen, dass sie in der Chemie als Nomenclatur-Princip angewendet werde.

Marchand*) hat angegeben, dass dasselbe flüchtige Öl aus allen essigsauren Salzen gegen das Ende der Destillation erhalten werde. Er hält es für das Product der Zersetzung des Essigalkohols. Um es von dem Alkohol zu scheiden, mischt er Schwefelsäure hinzu, sättigt mit kohlensaurem Kalk und verdünnt mit Wasser, wobei das Öl in der Oberfläche abgeschieden wird. Es wird durch Destillation gereinigt, wobei in der Retorte ein pechähnlicher Körper zurückbleibt.

Destillationsproducte von Harz.

In Paris wendet man für die Gasbeleuchtung das Harz von Pinus maritima an, auf die Weise, dass man das geschmolzene Harz in ein gusseisernes Gefäss, welches mit Coaks gefüllt und vorher bis zum Braunglühen erhitzt worden ist, fliessen lässt. Das Harz wird durch die Hitze zersetzt und liefert dabei sehr viel Gas, welches für das Gaslicht angewendet wird, eine ölartige Flüssigkeit, die mit Sorgfalt aus dem Gas condensirt wird, und in der Retorte bleibt Kohle zurück. Diese condensirte ölartige Flüssigkeit ist der Gegenstand von Untersuchungen von Pelletier und Walter**) gewesen, die darin verschiedene neue Producte der trocknen Destillation entdeckt haben.

Das aus dem Gas condensirte Öl ist dunkelbraun und spielt ins Blaue. Es wird destillirt, kommt bei + 130° ins Kochen und fährt fort zu

---

*) Journ. für pract. Chemie XIII. pag. 69.

**) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 81.

Digitized by Google

kochen, während der Kochpunkt auf + 160° steigt, dann hört das Kochen auf und die Temperatur steigt ziemlich schnell auf + 280°, wo die Destillation wieder beginnt mit veränderlichem Product und fährt fort, während sich der Kochpunkt allmälig bis auf + 350° erhöht. Nachdem diese Temperatur erreicht worden ist, verändert sich das Destillationsproduct aufs Neue, und das, was nun übergeht, bleibt sich gleich, bis nur noch Kohle in dem Destillationsgefässe übrig ist. Der Gegenstand der Untersuchung theilt sich jetzt in 3 verschiedene Destillationsproducte, die bereits für technische Anwendung in der Gaslichtfabrik bereitet werden. Das erste, was zwischen + 130° und + 160° übergeht, wird in der Fabrik *vive essence* genannt, das, was zuletzt davon überdestillirt, enthält ein wenig Naphthalin, was sich fortwährend in geringer Menge sublimirt, während die Temperatur auf + 280° steigt. Das, was dann überzugehen anfängt, nennt der Fabrikant *huile fixe*. Das anfangs kommende enthält ein wenig Naphthalin; was zuletzt, über + 350°, destillirt, wird *matière solide* genannt.

Die *vive essence* ist ein leichtflüssiges gelbrothes, stark riechendes Liquidum, welches Lackmus röthet und 0,3 von dem angewandten Harze ausmacht. Es wird einer neuen Destillation unterworfen, bei der es bei + 130° ins Kochen geräth und sich dabei eine gute Weile erhält, worauf die Temperatur allmälig auf + 160° steigt. Wird diese Temperatur behutsam unterhalten, so hört das Kochen endlich auf. Dann wechselt man die Vorlage und erhöht die Temperatur. Bei + 175° fängt das Kochen wieder an und erhöht sich auf

+ 220°; man wechselt dann wieder die Vorlage und erhält jetzt Naphtalin in grosser Menge, und am Ende bleibt in der Retorte eine pechähnliche Masse. Die Producte dieser Destillation sind 4, ein flüchtiges Öl, welches zwischen + 130° und + 160° übergeht, ein anderes Öl, welches zwischen + 175° und + 220° übergeht, Naphthalin und Theer.

Harznaphtha. Aus dem ersten von diesen Ölen, welches ein Gemisch von mehreren Körpern ist, haben Pelletier und Walter ein flüchtiges Öl hervorgebracht, welches sie *Retinnaphtha*, *Harznaphtha* genannt haben. Ich habe mit Vorsatz das Wort hervorgebracht gebraucht, weil hier nicht die Frage vorliegt, die Stoffe unverändert zu erhalten, welche in diesem Brandöl mit einander vermischt waren, sondern nur die Producte, welche durch eine bestimmte Behandlung mit Reagentien hervorgebracht werden, was die beiden französichen Chemiker für ein und dasselbe genommen zu haben scheinen, was jedoch keineswegs der Fall ist. Aber dies vermindert auf keine Weise den Werth ihrer Resultate.

Die *Harznaphtha* wird aus dem flüchtigen Öl auf folgende Weise bereitet: Man vermischt das Öl mit $\frac{1}{4}$ seines Volums Schwefelsäure, schüttelt es damit wohl um und lässt es dann in Ruhe. Das Gemisch, welches sich dabei wenig erwärmt, ist dunkelroth und theilt sich allmälig in 2 Schichten, von denen die untere dick und braun ist und Schwefelsäure enthält, verbunden mit einem veränderten Theil des Brandöls. Es riecht nach schwefliger Säure. Die obere Schicht ist dünnflüssig, röthlich und angenehm riechend. Sie

Digitized by Google

wird vorsichtig destillirt, dabei färbt sie sich blau, entwickelt schweflige Säure und in die Vorlage geht ein klares farbloses Öl. Dieses Öl färbt sich bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure wiederum sehr stark, worauf man das Gefällte abscheidet und das Öl rectificirt. Zum drittenmale wird dieses Öl von der Schwefelsäure nur noch pomeranzengelb, und es färbt sich darauf bei jeder wiederholten Behandlung mit Schwefelsäure immer weniger, bis diese Säure nicht mehr darauf einwirkt; um jedoch auf diesen Punkt zu kommen, ist eine 15 bis 20 Mal wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure erforderlich. Dabei wirft man die Frage auf, warum wurde das Brandöl nicht auf einmal mit z. B. dem doppelten Volum Schwefelsäure behandelt? Darauf geben jedoch die Versuche keine Antwort. Das Öl wird mit einer concentrirten Lauge von Kalihydrat von schwefliger Säure befreit und, nach dem Trocknen mit concentrirter Schwefelsäure, über Kalium destillirt, so oft dieses seinen metallischen Glanz darin verliert. Die Harznaphtha hat in diesem Zustande folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, klares, flüchtiges Öl, riecht eigenthümlich, angenehm, schmeckt stechend, und bricht das Licht stark, ohne durch dessen Einfluss verändert zu werden. Sie hat ein specif. Gewicht von 0,86 (bei einer nicht angegebenen Temperatur), erstarrt nicht bei — 20°, kocht bei + 108° und dieser Kochpunkt steigt nicht höher. Ihr specif. Gewicht in Gasform ist 3,23. Sie scheint unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Äther zu sein, bestimmt ist darüber nichts angeführt. Sie lässt sich mit Ölen mischen und löst selbst Harze auf.

Digitized by Google

In der Wärme löst sie ziemlich viel Schwefel auf. Die Lösung ist blassgelb und setzt beim Erkalten den Schwefel in blassgelben farrnkrautähnlichen Krystallen ab. Sie absorbirt Chlorgas bei gewöhnlicher Lufttemperatur und bekommt dadurch eine gelbliche Farbe, aber das Gas kann davon so weggedunstet werden, dass die Harznaphtha unverändert zurückbleibt. Bei höherer Temperatur ist das Verhalten anders, wie wir weiter unten sehen werden. Sie löst Jod mit rother Farbe auf. Sie kann von Schwefelsäure abdestillirt werden, ohne eine besondere Veränderung zu erleiden. Salpetersäure greift sie erst beim Kochen an. Dabei entwickelt sich sowohl salpetrige Säure als auch Blausäure, und aus der sauren Flüssigkeit schiesst ein weisser Körper in warzenförmigen Körnern an, der eine eigne neue Säure zu sein scheint, die theilweise sublimirt werden kann, schwerlöslich in Wasser und löslicher in Alkohol ist. Sie ist nicht weiter untersucht worden. Die Harznaphtha wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	91,69	7	91,46
Wasserstoff . .	8,57	8	8,54.

Alle Verbrennungs-Analysen gaben, wie es bei den Analysen des Naphthalins immer der Fall gewesen ist, einen kleinen Überschuss. In Gasform besteht sie aus:

7 Volumen Kohlenstoffgas	= 5,8996
8 Volumen Wasserstoffgas	= 0,5504
condensirt auf 2 Volumen Harznaphtha	= 6,4500,

woraus das mit dem Versuche sehr wohl übereinstimmende specif. Gewicht = 3,225 folgt. Ihr Atomgewicht ist = 585,984.

Digitized by Google

Harznaphtha mit Salzbildern. Bei einer höheren Temperatur oder beim Kochpunkte der Harznaphtha wirken Chlor und Brom darauf ein, sie scheiden, wie es Pelletier und Walter für wahrscheinlich halten, 1 Äquivalent Wasserstoff ab und bringen ein neues Radical $= C^7 H^6$ hervor, das, in Übereinstimmung mit der Benennung der Producte von der Behandlung des Naphthalins mit Chlor, *Heptahexyl* genannt werden könnte. Es verbindet sich mit 1 Atom des Salzbilders zu Heptahexylchlorür $C^7 H^6 Cl$ und zu Heptahexylbromür $C^7 H^6 Br$. Die Bromverbindung wird erhalten, wenn man das Öl mit Brom vermischt und den Überschuss davon wieder abdestillirt. Die Chlorverbindung wird erhalten, wenn man trocknes Chlorgas in die bis nahe zum Kochen erhitzte Harznaphtha leitet. Dabei geht mit dem Chlorgase ein Theil unveränderter Harznaphtha weg, die einer neuen Behandlung unterworfen werden muss. Der veränderte Theil oder das Heptahexylchlorür bleibt in der Retorte als ein ölartiges schweres Liquidum zurück. Es wird durch Waschen mit Wasser von Chlor und Salzsäure befreit und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es ist gelbbraun, hat einen starken und durchdringenden Rettiggeruch, reizt die Augen, schmeckt stechend, brennt schwierig mit einer rothen, an den Rändern grünlichen Flamme, wobei sich ein Theil unveränderten Chlorürs verflüchtigt. In Betreff seiner äusseren Eigenschaften ist es dem sogenannten Chlorbenzoyl sehr ähnlich. Bei der Destillation mit Kalkerde oder Talkerde wird es zersetzt. Das Bromür ist dem Chlorür so ähnlich, dass sie

Digitized by Google

nur durch die Analyse unterschieden werden können.

Harzöl. Aus dem weniger flüchtigen Brandöl der vive essence haben **Pelletier** und **Walter** ein anderes Brandöl hervorgebracht, welches sie *Retinyl* nennen, was ich mit *Harzöl* übersetze aus dem Grunde, weil Retinyl zufolge des angenommenen Nomenclatur-Princips das Radical für Harz bedeutet, wofür es jedoch nicht betrachtet werden kann, da kein Harz bekannt ist, zu dem eine solche Ansicht passen würde.

Die Bereitung des *Harzöls* hat grössere Schwierigkeiten als die der Harznaphtha. Es ist mit Harznaphtha vermischt, die man dadurch daraus zu entfernen suchen muss, dass es in einem Destillationsgefäss bei einer Temperatur von etwa + 140° erhalten wird, bei der sie allmälig daraus abdestillirt, dabei aber einen Theil des Harzöls mitführt. Am Ende lässt man es eine Weile kochen, bevor man die Vorlage wechselt. Dann destillirt man es mit gewechselter Vorlage über. Um es richtig frei von Harznaphtha zu bekommen, ist es am besten, das jetzt Überdestillirende zu fractioniren. Ist es dann wohl von Harznaphtha befreit, so behandelt man es abwechselnd mit concentrirtem Kalihydrat und darauf mit concentrirter Schwefelsäure, worauf es destillirt wird. Die Schwefelsäure zieht daraus Naphthalin aus, verändert aber auch jedes Mal das Harzöl ein wenig, so dass es durch eine allzu oft erneuerte Behandlung damit am Ende ganz zerstört werden würde. Im Anfange färbt sich sowohl die Schwefelsäure als auch das Harzöl, aber darauf nur die Schwefelsäure, was auch mit dem reinen Öl ge-

Digitized by Google

schicht. Zuletzt wird es über Kalium destillirt, was auch darauf einwirkt, so dass es nicht mehr als höchstens 3 Mal darüber abdestillirt werden muss, da das Kalium auch aus dem reinen Öl Kohle abscheidet und sich mit einer schwarzen Rinde überzieht, die sich ablöst und abfällt. So gereinigt, hat es folgende Eigenschaften: Es ist ein klares farbloses Liquidum, schwerflüssiger als die Harznaphtha, riecht anders wie diese, schmeckt stechender und zugleich etwas bitter. Specif. Gewicht = 0,87 bei + 13°. Kocht bei + 150° und destillirt unverändert über. Specif. Gewicht in Gasform = 4,244. Zu Schwefel, Jod und Chlor verhält es sich wie die Harznaphtha. Es lässt sich leicht mit Ölen mischen und löst Harze auf. Seine Zusammensetzung ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	90,25	9	90,17
Wasserstoff . .	10,05	12	9,83,

Atomgewicht = 762,82. In Gasform besteht es aus:

9 Volumen Kohlenstoffgas = 7,5852
12 Volum. Wasserstoffgas = 0,8256,

condensirt zu 2 Vol. Harzöl $= \frac{8,4108}{2} = 4,2054$, was nahe genug mit dem durch directe Versuche bestimmten specif. Gewicht übereinstimmt.

Wird es auf ähnliche Weise, wie die Harznaphtha, mit Chlor behandelt, so liefert es ein ähnlich beschaffenes Chlorür, das aber einen viel schwächeren und ganz verschiedenen Geruch besitzt.

Von Salpetersäure wird es, auch ohne Beihülfe von Wärme, angegriffen, aber heftiger beim Kochen; es entwickeln sich rothe Dämpfe, vermischt mit ein wenig Blausäure. Das Öl löst

sich ganz auf zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten weisse Flocken, theils in der Flüssigkeit, theils auf der Oberfläche derselben absetzen. Der neu gebildete Körper gleicht nach dem Waschen mit Wasser im Ansehen einem Fett. Er löst sich augenblicklich in Kalihydrat mit tiefrother Farbe. Er verändert sich dabei und Säuren fällen aus der Lösung einen rothen Körper.

Huile fixe. Wir kommen nun zu dem Fabrik-Producte, was diesen Namen erhalten hat. Es ist ein dickes, ölähnliches Liquidum von braungelber Farbe, die an den Kanten blau erscheint, es opalisirt und ist oft trübe. Man klärt es in Fabriken durch Behandlung mit einer Lauge von kaustischer Pottasche von 41° Beaumé, und benutzt es darauf zum Anstreichen der Aussenseite von Gebäuden. Das rohe Huile fixe enthält Essigsäure, ein wenig Kreosot und eine bituminöse Substanz, deren sich das Kali daraus bemächtigt, worauf ein wenig flüchtiges Öl zurückbleibt, vermischt mit den beiden eben beschriebenen Ölen, mit Naphthalin und einer krystallisirenden Substanz, welche dieselbe ist, die in dem zuletzt übergehenden Product enthalten ist und Matière solide genannt wird. Das erste von diesen haben sie *Retinole* genannt, was wir mit *Harzthran* übersetzen wollen, und die letzte hat den Namen *Métanaphthaline* erhalten, welchen wir mit *Harzfett* übersetzen wollen.

Der *Harzthran* wird durch Destillation des Huile fixe erhalten, wobei man weder das zuerst Übergehende, was Harznaphtha und Harzöl enthält, noch das zuletzt Kommende, was Harzfett

enthält, für die weitere Behandlung aufsammelt. Aber auch das in der Mitte besonders aufgesammelte Product muss aufs Neue mehrere Male (Pelletier und Walter wiederholten sie 12 Male) einer ähnlich beschaffenen fractionirten Destillation unterworfen werden, wenn man gehörig sicher werden will, dass man diese fremden Stoffe abgeschieden habe. Dennoch bleibt Naphthalin darin zurück, welches zur Entfernung so oft wiederholte Behandlungen mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit Kalilauge und Umdestillirungen erfordert, bis man ein farbloses Liquidum hat, das bei + 238° kocht. Aber auch der Harzthran wird dabei durch die Schwefelsäure partiell zerstört, die einen Theil davon auflöst und die aufgelöste Portion verkohlt, wodurch man bei jeder Wiederholung eine Portion von dem Harzthran verliert. So lange noch etwas Harzöl zurück ist, wird der Harzthran durch Schwefelsäure roth, aber er wird grün, wenn das Harzöl weggeschafft ist. Es ist wahrscheinlich, dass die vielfachen Repetitionen des Reinigungsprocesses vermieden werden können, wenn man das Huile fixe in einem Destillationsgefäss bei + 160° oder ungefähr so heiss erhielte, während Wasserdämpfe durch dasselbe geleitet würden, in denen dann die flüchtigeren Producte mit einer besonderen Leichtigkeit abdunsteten, so dass wenig davon zurückbliebe. Das Naphthalin destillirt z. B. mit der grössten Leichtigkeit mit Wasser über, und dasselbe ist sicher auch mit den andern der Fall.

Der Harzthran hat folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses, klares, schwerflüssiges, fettig anzufühlendes Öl, geruch- und geschmacklos.

Specif. Gewicht = 0,9. Kochpunkt zwischen + 236° und + 244°. Mit völliger Sicherheit hat der Kochpunkt nicht bestimmt werden können, weil er bei der Destillation einem geringen Theile nach, in einen flüchtigen und einen weniger flüchtigen Körper zersetzt wird, aber sie haben + 238° als der Wahrheit am nächsten betrachtet. Specif. Gewicht in Gasform = 7,11. Er verändert sich nicht im Sonnenlichte, verflüchtigt sich langsam in der Luft, so dass ein Fettfleck, den er auf Papier macht, allmälig wieder verschwindet. Er löst Schwefel und Jod in grösserer Menge auf, als die vorhergehenden Körper, wahrscheinlich weil die Temperatur höher gegeben werden kann. Der Schwefel schiesst beim Erkalten durchscheinend daraus an. Er wird nicht durch Kalium verändert; schwärzt sich dieses darin, so erweist sich daraus die Gegenwart von Harzöl. Chlor verbindet sich damit nahe beim Kochpunkte, es entwickelt sich Salzsäuregas, während ein zähes, durchscheinendes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr flüssiges Chlorür erhalten wird. Dieses hat einen schwachen Rosengeruch, sinkt in Wasser unter, ohne sich aufzulösen, und brennt schwieriger als die vorhergehenden Chlorverbindungen. Salpetersäure zersetzt den Harzthran in der Wärme, ohne Entwickelung von Blausäure, und es bleibt ein ölartiges, stark gefärbtes Product zurück. Er absorbirt sein doppeltes Volum schwefliger Säure. Alkalien verändern ihn nicht. Er mischt sich mit Ölen und löst Harze auf. Kopal und Caoutchouc schwellen darin auf, das letztere wird leicht mit Verlust seiner Elasticität davon aufgelöst, der erstere wird dagegen wenig

aufgelöst. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	92,49	1	92,35
Wasserstoff . .	7,76	1	7,65.

Er besteht also aus einer gleichen Anzahl von Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff, und ist eine polymerische Modification von CH. Die Anzahl von den darin enthaltenen Atomen kann sonst auch noch aus seinem specif. Gewicht in Gasform geschlossen werden, denn

8 Volumen Kohlenstoffgas . .	= 6,7424
8 Volumen Wasserstoffgas . .	= 0,5504
condensirt zu 1 Volumen	= 7,2928.

Daraus folgt, dass er entweder $= C^8 H^8$ ist, oder, wenn hier, wie es bei den vorhergehenden unwidersprechlich der Fall ist, das Atom von 2 Atomen ausgemacht wird, so dass sich $16C + 16H$ auf 2 Volumen verdichtet haben, $= C^{16} H^{16}$. Was von diesen das Richtigere ist, kann noch nicht mit völliger Sicherheit bestimmt werden.

Matière solide. Diese ist blaugrün, hat Butter-Consistenz und wird von Harzfett und ein wenig Naphthalin ausgemacht, durchmischt mit Harzthran. Bei der Umdestillirung geht zuerst Harzthran und Naphthalin über und darauf kommt bei einer viel höheren Temperatur das Harzfett in Gestalt eines weissen Rauchs, der in dem Retortenhalse wachsähnlich erstarrt oder geschmolzen in die Vorlage abfliesst. Bei noch höherer Hitze, in welcher das Glas zu erweichen anfängt, kommen gelbe und anfangs etwas grüne Dämpfe, die, wenn die Operation nicht unterbrochen wird, sich mit dem Harzfett mischen. Der gelbe Stoff ist ein

Digitized by Google

gewöhnliches Endproduct der Destillation harzartiger Körper.

Das Destillations-Product wird durch Pressen zwischen Löschpapier von anhängendem Harzthran befreit, darauf bis zur Sättigung in kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, der Auflösung Blutlaugenkohle zugesetzt und kochend filtrirt. Die Lösung setzt dann beim Erkalten das Harzfett in Krystallen ab, die aufs Neue ein Paar Mal umkrystallisirt werden müssen. Diese Krystalle werden darauf getrocknet, mit kalter concentrirter Schwefelsäure zusammen gerieben, die einen kleinen Rückhalt von Harzthran zerstört, und nun im Wasserbade geschmolzen. Das Fett schwimmt dabei oben auf, wird nach dem Erstarren abgenommen, gewaschen und mit wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt. Wenn es vollkommen rein ist, so wird die Schwefelsäure davon weder grün noch roth.

Das Harzfett ist weiss, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, ist geschmacklos und riecht schwach nach Wachs. Es schmilzt bei + 67° und erstarrt krystallinisch. Es kocht bei + 365° und destillirt unverändert über. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem oder wasserhaltigem Alkohol, leichtlöslich in kochendem wasserfreien Alkohol, Äther, Terpenthinöl Harznaphtha, Harzöl und Harzthran. Es lässt sich mit Schwefel zusammen schmelzen, wird nicht von Kalium verändert, löst sich nicht in Kalihydrat, wird von Schwefelsäure nur in höherer Temperatur angegriffen, wobei sich schweflige Säure entwickelt und die Masse verkohlt wird. Salpetersäure verwandelt es in einen ochergelben,

Digitized by Google

harzähnlichen Körper. Chlor, in geschmolzenes Harzfett eingeleitet, entwickelt Salzsäure und bildet einen grünlichen, harzähnlichen, in wasserfreiem Alkohol weniger leicht löslichen Körper, als Harzfett.

Das Harzfett wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	93,71	5	93,87
Wasserstoff . .	6,45	4	6,13

Es hat also die procentische Zusammensetzung des Naphthalins, woher Pelletier und Walter den Namen *Métanaphthaline* hergeleitet haben.

Dumas*) hat die angeführten Analysen wiederholt und sie richtig gefunden. Bei dem zuletzt angeführten erhielt er etwas abweichende Resultate. Er hält es daher nicht für isomerisch mit dem Naphthalin. Die Analysen gaben:

	Gefunden				Atome	Berechnet
Kohlenstoff	93,1	93,7	93,3	93,6	16	93,28
Wasserstoff	7,1	6,9	7,0	7,1	14	6,72.

Es kann allerdings nicht geläugnet werden, dass diese Zusammensetzungsformel auch einige Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es wäre dann Harzthran $C^{16}H^{16}$, aus dem 2 Atome Wasserstoff weggegangen wären $= C^{16}H^{14}$. Dumas nennt es *Rétisterène*.

Diese Bemerkung veranlasste Dumas zu erneuerten analytischen Untersuchungen der Zusammensetzung des Naphthalins und des Paranaphthalins, bei denen er folgende Resultate erhielt: Naphthalin.

	Naphthalin aus den Producten von Harz.					Naphthalin aus Steinkohlentheer.			Paranaphthalin.
Kohlenstoff .	94,2	94,2	94,27	94,9	94,9	94,55	94,2	94,55	93,80
Wasserstoff .	6,3	6,3	6,26	6,2	6,1	6,50	6,3	6,20	6,06.

*) Poggendorff's Annal. XLIV. pag. 410.

Digitized by Google

Aus diesen Analysen zieht Dumas das Resultat, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu hoch angenommen worden sei und dass es 75,9 oder höchstens 76,0, anstatt 76,44 sein müsse, wie ich bereits S. 213 angeführt habe. Werden die angeführten Analysen nach 76 als Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, so stimmen sie sehr wohl mit der Rechnung, die nach diesem Atomgewicht giebt: $C^6H^4 = 93{,}8$ Kohlenstoff und 6,2 Wasserstoff. Es ist jedoch offenbar, dass Analysen, die Resultate geben, welche so wenig übereinstimmen, dass in dem Kohlenstoffgehalt das Minimum 93,8 und das Maximum 94,9 und in dem Wasserstoffgehalt das Minimum 6,06 und das Maximum 6,5 ist, eine unentdeckte und deshalb nicht vermiedene Veranlassung zu Beobachtungsfehlern einschliessen. Erst durch constante Resultate würde etwas in Rücksicht auf die Fehlerhaftigkeit in dem Atomgewicht der Kohle geschlossen werden können. Wie versichert man sich z. B., ob das Naphthalin für die Analyse absolut rein sei? Ich werde einen neuen Beweis für die Variationen und Unsicherheiten in den Analysen des Naphthalins anführen.

Woskresensky*) hat unter Liebig's Leitung das Naphthalin analysirt. Folgende Übersicht zeigt die Resultate von 8 Analysen:

Kohlenstoff	93,668	93,940	94,345	94,494	94,560	94,598	94,625	95,027.
Wasserstoff	6,142	6,060	6,206	6,526	5,440	6,280	6,528	5,383.

Diese Resultate zeigen offenbar, dass in den Versuchen eine Veranlassung zu Beobachtungsfehlern verborgen liegt, die man nicht findet, weil

*) Annal. der Pharmac. XXVI. pag. 60.

Digitized by Google

man die Ursache der Ungleichheit der Analysen nicht in einer solchen sucht, sondern den Abweichungen durch ein verändertes Atomgewicht des Kohlenstoffs oder durch eine veränderte Formel für die Zusammensetzung des Naphthalins abhelfen will, was jedoch nicht im Geringsten dazu beiträgt, die analytischen Resultate mit einander in Übereinstimmung zu bringen, was die erste Bedingung ist, die zur Veränderung in den theoretischen Ansichten berechtigt. Woskresensky nimmt an, dass die Analysen, welche den grössten Kohlenstoffgehalt gegeben haben, am wahrscheinlichsten die richtigeren seien, und dass die Formel des Naphthalins C^3H^2 oder C^6H^4 sei. Er fand das specif. Gewicht des Gases = 4,571 in einem Versuche, und 4,672 in einem anderen. Dumas hatte 4,528 gefunden. Besteht das Naphthalin nach der gewöhnlichen Annahme aus 10 Vol. Kohlenstoffgas und 8 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet auf 2 Volumen, so wiegt sein Gas = 4,49; besteht es aber aus 3 Vol. Kohlenstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet auf 1 Volum, so wiegt es 2,666, und aus 6 Vol. Kohlenstoffgas und 4 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet auf 1 Volum, so wiegt es 5,332, welche beiden so sehr von dem Versuche abweichen, dass es sich hinreichend daraus erweist, dass das Naphthalin diese Zusammensetzung nicht haben kann.

Marchand*) hat ohne andere Absicht, als den Gebrauch von Körken mit der Anwendung von Caoutchoucröhren, als Verschluss des analytischen Apparats für die Verbrennung mit Kupferoxyd,

*) Journ. für pract. Chemie. XIII. pag. 311.

Digitized by Google

zu vergleichen, das Naphthalin analysirt und folgendes Resultat erhalten:

	Kork	Caoutchouc	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	93,65	93,82	10	93,87
Wasserstoff .	6,35	6,18	8	6,13.

Offenbar stimmen diese beiden Analysen mit der Formel des Naphthalins $= C^{10}H^{8}$ überein, die letzte selbst bis in die letzte Decimale, in der sie erst eine Abweichung zeigt. In wie weit Marchand dabei besser, als die, welche vor ihm das Naphthalin analysirt haben, die Veranlassung zu Beobachtungsfehlern vermieden habe, kann aus den kurzen Angaben, die nicht zum Zweck hatten, als entscheidend aufzutreten, nicht beurtheilt werden.

Flüchtige Brandöle aus Harz.

Couërbe*) hat einige flüchtige Brandöle untersucht, die sich durch starke Compression aus dem Gas verdichten lassen, welches in einer Gaslicht-Anstalt durch trockne Destillation von Harz erhalten worden war, vermischt mit ein wenig Fett. Das Öl war braun, roch nach Phosphorwasserstoffgas und löste Caoutchouc sehr leicht auf. Nach den bekannten Versuchen von Faraday über die Brandöle, welche sich auf gleiche Weise auf dem Steinkohlengase verdichten lassen (Jahresb. 1827 S. 92), nach denen sie aus mehreren, vermischten, sauerstofffreien Ölen bestehen, mit welchen es glücken kann, irgend eins daraus zu isoliren, dadurch, dass es viel flüchtiger ist, als die übrigen, hat Couërbe geglaubt, dass es ihm glücken werde, einigermaassen isolirte Öle zu erhalten, wenn er bei der Destillation des Gemisches

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 148.

das auffinge, was während eines, um wenige Grade sich erhöhenden Kochpunktes überdestillire. Er fand, dass das Öl bei + 28° zu kochen anfing, und sammelte das auf, was überging, bis der Kochpunkt von + 28° bis auf + 32° gestiegen war. Als darauf der Kochpunkt während fortgesetzter Destillation auf + 50° gestiegen war, fing er besonders auf, was überging zwischen + 50° und + 55°, zwischen + 65° und + 70°, zwischen + 80° und + 85°, zwischen + 90° und + 100° und zwischen + 140° und + 150°.

Diese verschiedenen Portionen wurden umdestillirt, analysirt und das specif. Gewicht derselben in Gasform nach Gay-Lussac's Methode bestimmt. Die Resultate davon führe ich, mit Übergehung der Einzelnheiten nur in Tabellenform auf:

	Kochpunkt.	Specif. Gewicht in flüssiger Gestalt bei + 15°.	Formel.	Gefundenes specif. Gewicht in Gasform.	Berechnetes specif. Gewicht in Gasform.
1.	28°—30°		$C^4 H^8$	2,00	1,9600
2.	50°	0,709	$C^5 H^8$	2,354	2,3847
3.	80°—85°	0,8022	$C^6 H^8$	2,802	2,8066
4.	100°	0,821	$C^7 H^8$	3,340	3,225
5.	135°—140°	0,835	$C^8 H^8$	3,765	3,646
6.	70°	0,7524	$C^{14} H^{22}$	2,637	2,665.

Von den hier aufgezählten hat Nr. 1 dieselbe Zusammensetzung und dasselbe specif. Gewicht, wie das flüchtige Öl, das Faraday (Jahresb. 1827 S. 98) beschrieben hat. Aber Faraday's Öl hatte seinen Kochpunkt unter 0° und war bei 0° gasförmig.

Nr. 3 hat dieselbe Zusammensetzung, wie das Harzöl (S. 614), aber es ist flüchtiger, auch hat es ein anderes specif. Gewicht in Gasform. In

dem Harzöl haben sich 9 Vol. Kohlenstoffgas und 12 Vol. Wasserstoffgas auf 2 Vol. verdichtet. In Nr. 3 haben sich 6 Vol. Kohlenstoffgas und 8 Vol. Wasserstoffgas auf gleiche Weise zu 2 Vol, verdichtet.

Nr. 4 betrachtet Couërbe selbst für identisch mit der Harznaphtha (S. 611).

Nr. 5 hat die procentische Zusammensetzung des Harzthrans, aber nur die Hälfte von dessen specif. Gewicht in Gasform. Wenn der Harzthran $C^{16}H^{16}$ ist, so ist das hier beschriebene Öl C^8H^8, dessen 16 einfache Volumen sich auf 2 Vol. verdichtet haben.

Nr. 6 zeigt einen höchst wichtigen Umstand. Es war zwischen $+60^0$ und $+70^0$ überdestillirt. Es konnte nicht auf eben so einfache Verhältnisse zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff reducirt werden, wie die übrigen, und zeigt, dass bei diesem Punkt während der Destillation das meiste von dem flüchtigsten Öl weggegangen, und ein oder mehrere weniger flüchtige nun noch zurückgeblieben waren, in welchen grössere Unterschiede in den relativen Atomzahlen der Elemente stattfinden. Eine Einmischung von den ersteren in den letzteren hat also die Complication in dem scheinbaren Atom-Verhältniss gemacht. Couërbe hat für diese Verbindungen Formeln und eine Nomenclatur gegeben. In den Formeln nimmt er das Atom des Kohlenstoffs nur halb so hoch wie gewöhnlich an; er gehört also zu denen, die das Atom der Kohlensäure aus 2 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestehend annehmen. Die Formeln werden dann C^4H^4, C^5H^4, C^6H^4, C^7H^4, C^8H^4, $C^{28}H^{22}$. Die Nomenclatur:

Tetracarbure, *Pentacarbure*, *Hexacarbure*, *Heptacarbure* und *Octacarbure quadrihydriques* und *Polycarbure hydrique*.

Die hier dargestellten einfachen Verhältnisse zwischen den Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff sind interessant, aber die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten specif. Gewicht ist gar zu gross, als dass sie Vertrauen erregen könnte. Was man mit völliger Sicherheit sagen kann, ist, dass keiner von den untersuchten Körpern völlig rein sein konnte, und dass die Einmischung von den vorhergehenden oder nachfolgenden Abweichungen in den Versuchen zur Bestimmung des specif. Gewichts des Gases veranlassen musste. Solche Bestimmungen von einfachen Atom-Verhältnissen, scheinbar bestätigt durch so scharfe Proben, wie das specif. Gewicht in Gasform, gehören zu den verwirrendsten und irreführendsten, die die Wissenschaft bedrohen, und sie wird wirklich bedroht von einer überhand nehmenden Leichtfertigkeit in der Anstellung der Versuche und einer allzu grossen Sicherheit in der Art, wie man Schlüsse daraus zieht. Wenn die Kritik sie nicht mit ihrer Fackel beleuchtet, so wird die Wissenschaft bald mit Irrthümern und falschen Beweisen überfüllt sein.

Was würden wir von einem Chemiker sagen, der ein Gemisch von Wasser, Holzalkohol und Weinalkohol, gemacht in einem solchen Verhältniss, dass der Kochpunkt niemals + 100° erreicht, destillirte, die Producte fractionirte, dieselben nach Couërbe's Weise analysirte, ihr specif. Gewicht in Gasform bestimmte und die Zahl durch einen Divisor von den Gewichten der einfachen

Volumina approximativ machte zu der gefundenen Zahl, wie z. B. Couërbe hier bei Nr. 6 14 Vol. Kohlenstoffgas und 22 Vol. Wasserstoffgas sich zu 5 Vol. von der angenommenen Verbindung verdichten lässt? Ich brauche nicht das Urtheil auszusprechen, was jeder Sachkenner darüber fällen würde.

Idrialin, Destillations-Product von Bernstein.

Pelletier und Walter*) haben unter den Producten der trocknen Destillation von Bernstein einen krystallisirenden Körper gefunden, der kaum in Alkohol und Äther löslich ist und welcher durch concentrirte Schwefelsäure blau wird. Er wurde bestehend gefunden aus C = 95,69, H = 5,64 (Überschuss = 1,33 Proc.); darnach scheint er identisch mit Idrialin zu sein. Bis dieses mit völliger Sicherheit ausgemittelt sein wird, nennen sie ihn *Succistérène*. Wie er abgeschieden wird, ist nicht angegeben.

Destillations-Producte von Elaidin.

Brandes**) hat die Producte der trocknen Destillation des aus Cocosnüssen ausgezogenen Elaidins (Brandes's Cocin) studirt. Es giebt in dem ersten Stadium Elaidinsäure, ein äusserst scharf riechendes Öl (Brandes's Acrolein), welches ein Gemisch von Brandöl mit einem höchst flüchtigen aldehydartigen Körper ist; später wird die Masse in der Retorte schwarz, das Übergehende erstarrt krystallinisch und das Brandöl wird allmälig immer brauner. Das krystallisirende reagirt sauer, und Alkali zieht daraus ein Fett, eine noch nicht genauer untersuchte Säure, und lässt Paraffin ungelöst zurück. Das Brandöl ist von

*) Comptes Rendus. 1838. 1 Sem. p. 915.

**) Archiv der Pharmac. XV. pag. 130.

Digitized by Google

der gewöhnlichen doppelten Art, ein Theil verharzt sich leicht durch Oxydation und ein anderer Theil erhält sich. Mit Schwefelsäure wird Eupion erhalten.

Öle in trockner Destillation mit Schwefel u. s. w.

Reinsch *) hat fette Öle mit verschiedenen Zusätzen von Schwefel destillirt, und den Verlauf dabei beschrieben. Da er aber kein Product genauer untersucht hat, so würde ein detaillirter Auszug aus der Beschreibung eine nichts aufklärende, chaotische Masse ausmachen. So viel kann gesagt werden, dass Brandöle dabei gebildet werden, die Schwefel enthalten, und dass nach der Erhitzung des Rückstandes bis zum Glühen eine schwefelhaltige Kohlenmasse zurückbleibt. Auch wird dabei Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Bei einem Versuch wurde ein Gas erhalten, das gleichzeitig gewürzhaft und nach Schwefelwasserstoff roch. Ob es ein einziges zusammengesetztes Gas oder ein Gemisch von Schwefelwasserstoffgas mit einem darin abgedunsteten flüchtigen Brandöl war, kann aus den Versuchen nicht gefolgert werden, wiewohl sie die Reactionen von Schwefelwasserstoff auf Metallsalze ausweisen. Die Annahme, dass dieses Gas bestehen soll aus einer Verbindung von Schwefelwasserstoffgas mit einem Ding, das er Pyrofett-Äther nennt, ist ganz ungereimt, eben so der Name Pyrofett. Was Pyrofett-Äther sein soll, kann man auch nicht verstehen. Die Abhandlung zeigt, dass der Gegenstand bearbeitet zu werden verdient, aber dies muss mit Gründlichkeit geschehen und auf eine solche Weise, dass dadurch der Gegenstand erledigt wird; die

*) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 136.

Arbeit wird belohnend für den sein, welcher sie vornimmt.

Die fetten Öle geben bei der Destillation mit Phosphor die gewöhnlichen Producte, begleitet mit übergehendem Phosphor. Die am Ende zurückbleibende Kohle enthält Phosphor, und Phosphorsäure kann mit Wasser ausgekocht werden. Dabei bildet sich keine Spur von Phosphorwasserstoff.

Arsenik und Antimon scheinen unter ähnlichen Umständen ebenfalls nicht auf fette Öle einzuwirken. Ein wenig arsenige Säure bildete sich in dem Öl, aber kein Arsenikwasserstoffgas.

Rhodizinsäure. Werner*) hat die Rhodizinsäure untersucht. Seine Resultate weichen bemerkenswerth von denen von Heller (Jahresb. 1839 S. 512) ab. Er bereitete nach Heller's Methode das Kohlenoxydkalium aus dem Product der Kaliumbereitung, durch Abschlämmen mit Petroleum, Waschen des Abgeschlämmten mit Alkohol von 0,82 specif. Gewicht, und 12stündiges Trocknen in Löschpapier zwischen zwei reinen Ziegelsteinen. Die Masse, welche zurückblieb, wurde in einer Flasche mit sehr vielem Wasser (je mehr man nimmt, desto besser) vermischt, die Flasche wohl umgeschüttelt, mit Wasser gefüllt und in Ruhe gelassen. Die Flüssigkeit war farblos, und das Kohlenoxydkalium hatte sich in einen dunkel kirschrothen Niederschlag verwandelt, der auf dem Filtrum gesammelt und ein Paar Mal mit Wasser gewaschen wurde. Er enthielt ein wenig Kohle und eine harzähnliche

*) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 404.

Digitized by Google

Substanz eingemengt, die bei der Bereitung der Rhodizinsäure ohne Einfluss waren.

Die Kaliverbindung wurde mit Alkohol von 0,82 übergossen und mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander vermischt, die nicht völlig ausreichte, alles zu zersetzen. Nachdem die Schwefelsäure mit Kali gesättigt worden war, wurde die purpurrothe Flüssigkeit abgegossen und verdunstet, wobei sie fast schwarze, in Wasser mit purpurrother Farbe lösliche Krystalle gab.

Die Kaliverbindung wird in Wasser auch durch Weinsäure zersetzt, was auch schnell geschieht. Die Lösung der Säure war rothgelb und gab mit essigsaurem Bleioxyd einen veilchenblauen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen nicht durch verdünnte Schwefelsäure zersetzen liess, aber wohl durch Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit war schwach gelblich, färbte sich aber während der Verdunstung in einer Evaporationsglocke roth, und setzte die Säure in kleinen schwarzen Dodecaëdern ab, auf denen sich darauf weniger regelmässige, dendritisch geformte Krystalle bildeten.

Ein anderer Theil des rhodizinsauren Kali's wurde mit einer Lösung von Chlorbarium behandelt. Nach einigen Stunden hatte es sich in rhodizinsaure Baryterde verwandelt, die ausgewaschen und mit so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, das diese nicht hinreichte, sie ganz zu zersetzen. Sie gab eine ähnlich beschaffene Rhodizinsäure, vermischt mit einigen wenigen Spuren von farblosen Krystallen. Da Heller die Säure farblos erhalten hat, so vermuthet Wer-

Digitized by Google

ner, dass sie eine veränderte, vielleicht isomerische Modification gewesen sei, welche bei der Sättigung mit Basen wieder in den veränderten Zustand zurückgehe.

Werner beschreibt die Rhodizinsäure auf folgende Weise: Sie schiesst in schwarzen Krystallen an, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; eine concentrirte Lösung ist tief roth, eine verdünnte gelb. Sie schmeckt schwach zusammenziehend, röthet Lackmus und verwandelt sich allmälig in eine Lösung von Krokonsäure und Oxalsäure, was durch Zusatz von concentrirten Säuren befördert wird. Sie giebt schwerlösliche Salze mit den meisten Basen und fällt sie also aus den Salzen von mehreren stärkeren Säuren. Die Niederschläge sind schön roth in mehreren Abstufungen. Der Barytniederschlag ist besonders schön, und Chlorbarium ist ein zuverlässiges und empfindliches Reagens dafür. Dasselbe ist auch essigsaures Bleioxyd, welches einen veilchenblauen Niederschlag giebt. Bei der trocknen Destillation giebt sie Wasser, einen rothbraunen Dampf, der sich zu sublimirter Rhodizinsäure condensirt, darauf wird sie verkohlt, die Dämpfe werden grau und darauf gelb, mit dem Geruch nach angebrannten Stoffen. Aus dem, bis zum anfangenden Glühen erhitzten Kohlenrückstande kann mit Wasser noch eine Spur von unveränderter Säure ausgezogen werden.

Das Kalisalz erhält man am besten rein, wenn das weniger reine erste Salz mit Alkohol und Schwefelsäure zersetzt und das Salz aus der erhaltenen sauren Flüssigkeit mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gefällt wird. Es ist sehr

schwerlöslich in kaltem Wasser und unbedeutend mehr in warmem.

Das Bleioxydsalz ist veilchenblau und wird durch Schwefelsäure nur dann zerzetzt, wenn es noch nicht getrocknet worden ist.

Thaulow*) hat das rhodizinsaure Bleioxyd analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	9,47	7	9,87
Sauerstoff . . .	14,36	7	12,93
Bleioxyd . . .	76,17	3	77,20.

Thaulow ist, weil er die Analyse nur ein Mal gemacht hat, seiner Sache nicht ganz gewiss, wenn sie auch zeigt, dass 1 Atom Rhodizinsäure $C^7 O^7$ unmittelbar in 1 Atom Krokonsäure, $C^3 O^4$, und 1 Atom Oxalsäure, $C^2 O^3$, zerfallen kann. Diese Säure verdient eine vollständige Untersuchung.

Pflanzenanalysen.

Müller**) hat das Tropaeolum majus analysirt und darin eine geringe Menge einer neuen, krystallisirenden, in Wasser, Alkohol und Äther löslichen Säure gefunden, die er *Tropäolsäure* genannt hat. Reinsch***) hat den Storax calamita, und Schlesinger****) den Polyporus suaveolens analysirt.

Verwandlung organischer Stoffe in der Erde.

Im Jahresberichte 1837, S. 368, erwähnte ich der Brod ähnlichen Kuchen, welche zuweilen in den Torfmooren von Schonen gefunden werden, und welche die Bauern Pysslingebröd nennen. Ein solcher war von Hünefeld analysirt wor-

*) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 1.

**) Daselbst. XXV. pag. 207.

***) Buchners Repert. Z. R. XIII. p. 289. XIV. p. 202.

****) Daselbst pag. 289.

den, der gefunden hatte, dass die Bestandtheile des Brodes in ein dem Asphalt ähnliches Harz und in eine kohlige Substanz verwandelt worden seien. Nilsson dagegen hatte diese Kuchen für eine Aufbewahrungs- und Transport-Form des Harzkitts gehalten, womit unsere Vorfahren ihre aus Feuerstein geschlagenen Werkzeuge an Handgriffen von Holz befestigt haben und bemerkt, dass der an Geräthschaften noch zuweilen übriggebliebene Kitt ganz dasselbe Harz sei, wie das im Pysslingebröd. Hünefeld *) hat seine Ansicht zu vertheidigen und zu zeigen gesucht, dass diese Kuchen wirklich Brod gewesen sein könnten, durch die Bemerkung, dass Asphalt und Steinkohlen nicht von Anfang gewesen seien, was sie sind, und dass die letzteren aller Wahrscheinlichkeit nach Producte der Verwandlungen von Torfmooren seien; zur Stütze führt er die Versuche an, wodurch Holz in bituminöse Kohle verwandelt worden ist. Was Hünefeld angeführt hat, mag seinen Werth haben. Nilsson hat in der Masse unter dem Mikroskop Stückchen von Bernstein gesehen, welche die Frage zu entscheiden scheinen, aber diese hat Hünefeld nicht entdecken können. Bedenkt man dabei, dass ein ins Wasser gefallenes Brod aufweicht, aufquillt, zerfällt, dass die Stärke, welche einen so hauptsächlichen Theil davon ausmacht, allmälig in Dextrin und Zucker verwandelt wird, die sich in der sie umgebenden Flüssigkeit auflösen, so wird es ziemlich klar, dass schon in wenig Monaten nichts mehr davon übrig ist, was die Form eines Brodes hat, noch weniger erhalten

*) Journ. für pract. Chemie XV. pag. 456.

Digitized by Google

sich die Biegungen und Unebenheiten, welche solche Brode beim Trocknen annehmen. Man kann also behaupten, dass die erhaltene Form beweist, dass das ins Wasser gefallene und darauf mit Torf umwachsene Pysslingebröd von Anfang an ein anderer Körper gewesen sein muss, der vom Wasser nicht aufgeweicht und durchtränkt wurde, und dessen Bestandtheile mit der Länge der Zeit nicht durch das Wasser ausgezogen werden konnten. Es ist daher ganz gewiss etwas anderes als Brod gewesen. Mehr kann die Chemie nicht über seine Herkunft aufklären. Nilsson's Vermuthung hat viele Wahrscheinlichkeit für sich und sie ist nicht im Widerspruche mit dem was aus chemischen Gründen geschlossen werden kann.

Digitized by Google

Thierchemie.

Vermögen der Nervenkraft, feine Nadeln von weichem Eisen zu magnetisiren.

Bekanntlich hat man schon längst das Dasein elektrischer Ströme bei der Thätigkeit der Nervenkraft vermuthet. Prevost*) hat diese Vermuthung auf die Weise zu controliren versucht, dass er bei einem Frosch sehr feine Nadeln von weichem Eisen rechtwinklich auf die Richtung stellte, in welcher nach seiner Meinung die Nerven ihren Einfluss zur Erregung der Muskelbewegung ausüben. Als diese Nerven am Ursprung des Gehirns gereizt und in Folge davon Muskelbewegungen veranlasst wurden, fand er, dass das Ende der Nadel, welche in feinen Eisenspänen lag, diese letzteren in dem Augenblick anzog, wo in den Muskeln eine Zuckung entstand, und dass, wenn diese aufhörte, die Eisenpartikelchen wieder abfielen. Dieser Versuch ist von so interessanter Natur, dass man wohl hoffen darf, er werde hinreichend variirt werden, um daraus ein entscheidendes Resultat ziehen zu können. Prevost hat ausserdem durch eine 400 fache microscopische Vergrösserung ganz deutlich zu sehen geglaubt, dass die im Jahresberichte 1825 S. 218 gemeinschaftlich von ihm und Dumas geäusserte

*) Comptes Rendus 1838. 1 Sem. pag. 19. L. and E. Phil. Mag. XII. pag. 293.

Digitized by Google

Idee über die Ursache der Muskelbewegung richtig sei.

Matteucci*) hat eine Menge von Versuchen angestellt, um das Dasein elektrischer Ströme bei lebenden Thieren, besonders Fröschen, darzulegen. Das von Humboldt zuerst angegebene Phänomen, dass nämlich, wenn man einen von den blosgelegten Muskeln des Frosches mit dem Ende eines abgeschnittenen und hervorgezogenen Nervens berührt, in den Muskeln, zu welchen der Nerv geht, Zuckungen entstehen, macht das Grundfactum seiner Untersuchung aus, welche die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigt und die Umstände zeigt, unter welchen der Versuch am besten glückt, gleichwie das Phänomen auch wieder hervorgerufen werden kann, wenn es anfängt aufzuhören, nämlich wenn man den Muskel mittelst eines Pinsels mit Kalihydrat oder Salzsäure bestreicht; dass dieser Strom von + E. in dem Nerven stets in der Richtung von dem Gehirn nach den Extremitäten geht, auch nachdem er durch Alkali oder Säure wieder hervorgerufen werden musste, die, wiewohl sie elektrochemisch entgegengesetzt sind, die Richtung des Stroms nicht verändern; und endlich, dass der Strom hier weder durch thermoelektrische noch durch gewöhnliche hydroelektrische Veranlassung entsteht, sondern dass er eine noch unbekannte, in der Natur der Nerven begründete Ursache hat. Elektrische Ströme bei lebenden Thieren.

Boussingault**) hat die Frage zu erledigen gesucht, ob die Thiere aus der atmosphärischen Können Thiere Stickstoff aus der Luft aufnehmen?

*) Annal. de Ch. et de Phys. XLVIII. pag. 93.

**) Comptes Rendus 1839. 2 Sem. pag. 1157.

Digitized by Google

Luft irgend einen Theil von dem Stickstoff aufnehmen können, der einen Bestandtheil ihrer Körper ausmacht? Er liess ein Pferd mit gewogenen Mengen Heu und Hafer, deren Zusammensetzung bekannt war, füttern und sammelte 3 Tage lang ihre Excremente und ihren Harn, die getrocknet, gewogen und einer Elementar-Analyse unterworfen wurden. Dabei zeigte sich, dass die letzteren bedeutend weniger von den Bestandtheilen enthielten, welche die ersteren enthalten. Es fehlten darin zusammen für die 3 Tage 24 Grammen Stickstoff, von denen Boussingault glaubt, dass sie durch das Athmen mit der ausgeathmeten Luft weggegangen seien, da man durch die Versuche von Dulong und Anderen weiss, dass Stickstoff bei dem Athmen gasförmig von den Lungen ausgesondert wird. Der Kohlenstoff, welcher in den Excrementen fehlte, wurde seiner ganzen Menge nach in der Quantität von Kohlensäure wiedergefunden, welche, nach einigen Versuchen über die Quantität und Mischung der gewechselten Luft für jeden Athemzug berechnet, mit der ausgeathmeten Luft wegging. Die relativen Quantitäten von Sauerstoff und Wasserstoff sind aus beiden weniger leicht genau zu vergleichen, da beide Bestandtheile von Wasser sind, welches bei fast allen Processen des lebenden Körpers zersetzt und wieder gebildet wird. Wiewohl ein Versuch von dieser Beschaffenheit vielleicht nicht so entscheidend werden kann, wie es zu einer definitiven Beantwortung der vorgelegten Frage erfordert wird, so ist er doch im Zusammenhange mit den vorher angestellten Untersuchungen, auf anderem Wege dieses Verhältniss auf-

zuklären, eine weitere Bestätigung ihrer Resultate, dass nämlich der Stickstoff nicht aus der Luft von den Thieren als Bestandtheil ihres Körpers aufgenommen werden kann, sondern dass seine ganze Menge aus der Nahrung hergenommen werden muss, weil im entgegengesetzten Falle die Ausleerungen von einem ausgewachsenen Thier, welches in einer bestimmten Zeit an Gewicht weder verliert noch zunimmt, mehr Stickstoff enthalten müssten, als die genossene Nahrung. Dieser Schluss wird auch ausserdem noch aus der Erfahrung bewiesen, dass Nahrungsstoffe, die keinen Stickstoff enthalten, wie z. B. Stärke, allein nicht das Leben der Thiere, selbst nicht das der grasfressenden, unterhalten können, indem sie dabei schnell abmagern und bald, d. h. höchstens nach 3 bis 4 Wochen, höchst abgemagert sterben, was unmöglich stattfinden dürfte, wenn die Organe des Thiers das Vermögen besässen, Stickstoff als Element organischer Verbindungen aus der Luft zu binden.

Bestandtheile des Bluts.

Mulder hat seine wichtigen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Bluts fortgesetzt. Ich erwähnte bereits im vorigen Jahresberichte S. 534, dass Mulder den organischen Bestandtheil im Fibrin und Albumin, sowohl vegetabilischen als auch thierischen Ursprungs, von gleicher Beschaffenheit gefunden habe, und ich gab dort eine, aus Mulder's Analysen hergeleitete Formel für die Zusammensetzung dieses Körpers, reducirt zu einer so niedrigen Zahl, dass sie als das Oxyd von einem organischen Radical betrachtet werden kann. Hiergegen spricht jedoch der Umstand, dass, wenn dieser Körper wirklich ein so

Digitized by Google

niedriges Atomgewicht hätte, er sich mit unorganischen Oxyden in Verhältnissen verbinden müsste, welche damit entsprechend wären. Aber statt dessen zeigt es sich, dass in den gewöhnlicheren Verbindungen mit diesen sich eine Quantität von diesem Körper vereinigt, die dem 25fachen seines angenommenen Atomgewichts entspricht. Wiewohl also die Formel $= 2C^8H^{12}N^2 + 5O$ mit den Zahlen der Analyse übereinstimmt, so dürfte sie doch aus dem eben angeführten Grunde nicht für die richtige zu halten sein.

Die im Vorhergehenden erwähnten Verhandlungen z. B. über das Salicin und Phloridzin, weisen aus, dass es organische Verbindungen giebt, die in jedem Atom eine grössere Anzahl von einfachen Atomen enthalten, als mit dem Atom eines einzigen Oxyds vereinbar sind. Diese scheinen dann aus mehr als aus einem Oxyd zusammengesetzt zu sein, z. B. aus 1 Atom von dem einen Oxyd und 1, 2, 3 oder mehreren Atomen von dem anderen Oxyd, oder aus 2 Atomen von dem einen und 3, 5, 7 Atomen von dem anderen, wodurch die Zahl der zusammengelegten Atome sehr gross werden kann. Wenn sich diese dann unter einander auf eine solche Weise verbinden, dass das Oxyd, welches nur zu 1 Atom eingeht, sich mit anderen unorganischen oder organischen Oxyden verbinden lässt, ohne das damit primitiv verbundene andere Oxyd zu verlieren, so können wir sie nicht durch blosse chemische Verwandtschaft trennen, sondern nur durch die Metamorphose eines jeden Oxyds, wobei es uns jedoch nicht immer möglich wird zu unterscheiden, was Product wird und was Educt ist, und daraus folgt,

Digitized by Google

dass die Zeit vielleicht noch sehr fern sein kann, wo uns der Zufall auf die rationelle Zusammensetzung dieser Art Körper führen wird. Bis dahin müssen wir uns damit begnügen, die empirische Zusammensetzung einigermaassen sicher zu erforschen. Da die organische Chemie der Lebensprocesse von Einflüssen der katalytischen Kraft und von in den verschiedenen Organen abwechselnden Metamorphosen abzuhängen scheint, so sieht es aus, als bedürfe diese Operationsweise eines mehr zusammengesetzteren Materials, um aus einem und demselben Körper eine um so grössere Anzahl von verschiedenen Producten der Metamorphose entwickeln zu können. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die grössere Anzahl von, besonders thierischen Stoffen von solchen chemischen Verbindungen zwischen organischen Oxyden ausgemacht wurde, die alle für sich eine normale Zusammensetzung haben, die sich aber nicht durch Wahlverwandtschaft trennen lassen. Dieser Umstand erschwert unsere Untersuchungen im hohen Grade, aber ich bin überzeugt, dass es dem Genie, mit Benutzung dessen, was ein glücklicher Zufall bietet, einst noch glücken werde, zu rationellen Ansichten von einem grossen Theil derselben zu gelangen. Es wird sich dann zeigen, dass die auf der Grenze der organischen und unorganischen Natur stehenden Verbindungen von Säuren oder von Ammoniak mit organischen Körpern, die durch Wahlverwandtschaft nicht getrennt werden können, den Prototyp für einen grossen Theil der in der lebenden Natur hervorgebrachten Verbindungen ausmachen.

Auf meinem Wunsch hat **Mulder** die Güte

Digitized by Google

gehabt, mir zur Benutzung für die neue deutsche Auflage meines Lehrbuchs der Chemie eine schriftliche Zusammenstellung der Resultate seiner Versuche (welche in zerstreuten Abhandlungen in den von ihm redigirten Journalen, besonders in dem *Bulletin des Sciences en Neerlande*, bekannt gemacht worden sind) mitzutheilen, aus der ich sie hier nun wiedergeben werde. Mulder nennt den organischen Körper, der den Hauptbestandtheil des Fibrins und Albumins ausmacht, *Proteïn*, abgeleitet von *πρωτευω*, ich nehme die erste Stelle ein, aus dem Grunde, weil er das erste Material für die Verrichtungen der thierischen Processe ausmacht.

Folgende sind die Resultate seiner Analysen:

	Pflanzen-Albumin.	Fibrin.	Thier-Albumin.	Käse.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	54,99	55,44	55,30	55,159	40	55,29
Wasserstoff .	6,87	6,95	6,94	7,176	62	7,00
Stickstoff . .	15,66	16,05	16,02	15,857	10	16,01
Sauerstoff . .	22,48	21,56	21,74	21,808	12	21,70.

Atomgewicht = 5529,528. Als Controle für dieses Atomgewicht hat er die Verbindung des Proteïns mit Schwefelsäure gebraucht, einen Körper, den er *Proteïnschwefelsäure* nennt. Dieser Körper wird erhalten, wenn man das Proteïn mit Schwefelsäure übergiesst, in welcher es aufschwillt, so dass nach 24 Stunden die Masse der ganzen Schwefelsäure sich in eine Gelee verwandelt hat. Wird diese Gelee in kleinen Portionen nach einander, um Erhitzung zu vermeiden, in kaltes Wasser gelegt, so zieht dieses den Überschuss an Schwefelsäure aus, und die Masse schrumpft zu einer weissen, in Wasser unlöslichen Masse zusammen, die mit Wasser gewaschen, und am

Digitized by Google

Ende mit Alkohol ausgekocht wird. Nach dem Trocknen ist sie weiss und hart, ganz ähnlich dem Proteïn, röthet nicht Lackmus, vereinigt sich aber mit Salzbasen und giebt mit den Alkalien, mit Baryterde und Kalkerde lösliche Verbindungen, aus denen man mit Metallsalzen ihre Verbindungen mit Metalloxyden fällen kann. Die Proteïnschwefelsäure, in welcher kein chemisch gebundenes Wasser gefunden wurde, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	50,94	42	50,70
Wasserstoff . .	6,93	62	6,41
Stickstoff . . .	15,08	10	14,68
Sauerstoff . . .	18,74	12	19,90
Schwefelsäure	8,34	1	8,31.

Atomgewicht = 6030,63. Diese beiden Analysen scheinen sich also einander zu bestätigen, und sie weisen aus, dass das Protein das angegebene Atomgewicht hat. Dagegen haben die Verbindungen des Proteïns mit basischen Oxyden bis jetzt noch keine, weder unter sich, noch mit diesem Atomgewicht genügend übereinstimmende Resultate gegeben, was deutlich in der Gemischtheit aus 2 Verbindungsgraden in ungleichen Verhältnissen seinen Grund hat.

Nach Mulder's Versuchen sind Fibrin, Albumin, Casein, Krystalllinse u. s. w. Verbindungen des Proteïns mit Schwefel, Phosphor und phosphorsaurer Kalkerde. In Betreff der Verbindung des letzteren Salzes konnte noch nicht genügend ausgemittelt werden, ob es damit als chemisch verbunden betrachtet werden kann, und in diesem Falle in welcher relativen Atomzahl.

Dagegen hat **Mulder** gezeigt, dass das Fibrin auf 10 Atome Proteïn 1 Atom Schwefel und 1 Atom Phosphor enthält, die durch Auflösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak sich nicht abscheiden lassen, die aber durch Auflösen in kaustischem Alkali von einer gewissen Concentration die Bildung von phosphorsaurem Alkali und Schwefelalkalimetall veranlassen. Da jedoch der Phosphor, so viel wir jetzt wissen, keine Verbindungen als zu 1 Doppelatom eingeht, so setzt dies voraus, dass sich 20 Atome Proteïn mit 1 Atom PS^2 verbunden haben. Und wenn dann der Phosphor auch nicht höher als bis zur phosphorigen Säure oxydirt wird, so setzt dies doch nur die Hälfte mehr Reducirtes voraus, als womit sich der Schwefel verbinden kann. Hierin liegt also noch einige Unsicherheit, weil kein Wasserstoffgas entwickelt wird. Das Albumin aus dem Blute hat ganz denselben Gehalt an Schwefel und Phosphor, wie das Fibrin, aber das Albumin aus dem Ei kann mit einem ungleichen Gehalt an Schwefel erhalten werden. Wird Eiweiss nach dem Zerreiben und Filtriren coagulirt, so ist es eben so zusammengesetzt, wie das aus dem Blute. Wird aber das freie Alkali in dem Eiweiss vor seiner Coagulirung so genau wie möglich mit Essigsäure neutralisirt, so enthält das coagulirte Albumin auf 10 Atome Proteïn 1 Atom Phosphor und 2 Atome Schwefel. **Mulder** lässt es dahin gestellt sein, ob dieses davon herrühre, dass das Eiweiss ein wenig Schwefelnatrium enthalte, dessen Schwefel sich bei der Sättigung mit einer Säure mit dem Albumin verbinde, oder ob das Albumin im Ei wirklich dop-

pelt soviel Schwefel enthalte. Die letztere von diesen Alternativen scheint jedoch die einzig mögliche zu sein, denn aus Schwefelnatrium bildet sich durch Essigsäure kein freier Schwefel, sondern Schwefelwasserstoff. Das Verhalten dürfte also so zu erklären sein, dass, wenn das Albumin im Eiweiss durch Kochen coagulirt wird, das Natron des Eiweisses die Hälfte des Schwefels wegnimmt, der dann in Gestalt von Schwefelnatrium in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Der *Käsestoff*, das *Caseïn*, besteht aus 10 Atomen Proteïn, verbunden mit 1 Atom Schwefel, ohne Phosphor. Wenn man Buttermilch, die nur sehr wenig Butter noch enthält, in gelinder Wärme mit verdünnter Schwefelsäure gerinnen lässt, das Coagulum gut mit Wasser auswäscht und darauf mit Alkohol auskocht, um den letzten Rückhalt von Fett daraus zu entfernen, so besteht die Verbindung aus 1 Atom Caseïn (10 Atomen Proteïn und 1 Atom Schwefel), 3 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Phosphorsäure, die sich unter einander chemisch verbunden haben.

Krystallin, die sogenannte Krystallinse des Auges, besteht aus 15 Atomen Proteïn und 1 Atom Schwefel (0,25 Procent vom Gewicht des Krystallins).

Globulin, der eiweissartige Bestandtheil der Blutkörperchen, besteht ebenfalls hauptsächlich aus Proteïn, ohne Phosphor, und scheint im Ganzen derselbe Körper zu sein, wie der vorhergehende.

Verbindungen des Proteïns a) mit *Schwefelsäure*. Das Proteïn verbindet sich mit der Schwefelsäure in zwei Verhältnissen, von denen das

eine die Proteïnschwefelsäure ist, deren Bereitung bereits angeführt wurde. Diese Säure ist in Betreff ihrer Eigenschaften immer dieselbe, aus welchem proteïnhaltigen Körper sie auch dargestellt worden sein mag. Ihre Sättigungscapacität entspricht der darin enthaltenen Schwefelsäure. Löst man die Proteïnschwefelsäure in Ammoniak, verdunstet die Lösung bis alles überschüssige Ammoniak daraus weggegangen ist, und versetzt sie dann mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein Niederschlag, der bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	41,96	40,02	40	40,86
Wasserstoff .	5,27	5,00	62	5,17
Stickstoff . .	—	—	10	11,84
Sauerstoff . .	—	—	12	16,04
Schwefelsäure	6,33	—	1	6,70
Silberoxyd .	19,72	—	1	19,39.

Diese Salze bestehen also aus 1 Atom Proteïn und 1 Atom schwefelsaurem Salz. Wird das proteïnschwefelsaure Ammoniak in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd getropft, so entsteht ein grüner flockiger Niederschlag, der, bei + 100° getrocknet, zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	32,17	40	32,71
Wasserstoff . .	4,58	68	4,54
Stickstoff . . .	9,87	10	9,47
Sauerstoff . . .	16,85	15	16,05
Schwefelsäure .	11,68	2	10,72
Kupferoxyd . .	25,85	5	26,51.

Digitized by Google

Es ist also ein basisches Salz, zusammengesetzt aus 2 Atomen proteïnschwefelsaurem Kupferoxyd und 3 Atomen $\dot{Cu}\dot{H}$.

Die andere Verbindung des Proteïns mit Schwefelsäure ist die, welche durch verdünnte Schwefelsäure aus Auflösungen des Proteïns in Alkali oder Essigsäure gefällt wird. Auch diese ist pulverförmig, weiss und nach dem Trocknen leicht zu Pulver zu zerreiben, das sich fettig anfühlt. Auch diese Verbindung giebt mit den Alkalien lösliche und mit den Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Sie wurde von Mulder mit derselben Sorgfalt analysirt; sie bestand aus 1 Atom Schwefelsäure, 2 Atomen Proteïn und 2 Atomen Wasser $= 2C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + \dddot{S} + 2\dot{H}$. Atomgewicht $= 11787{,}00$.

b) mit *Salzsäure*. Wird eine Lösung von Proteïn mit Salzsäure versetzt, so erhält man einen ähnlich beschaffenen Niederschlag, der aber Salzsäure statt Schwefelsäure enthält. Dieser Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und bei $+ 130^0$ getrocknet. Er wurde mit derselben Sorgfalt analysirt; er bestand aus $2C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + HCl + 2\dot{H}$. Dieser Körper bildet nach dem Waschen mit Alkohol eine durchsichtige farblose Gelee. War der Überschuss der Salzsäure nicht richtig ausgewaschen, so wird sie davon beim Trocknen geschwärzt, indem die Salzsäure einen Theil in Humin verwandelt.

c) mit *Eichengerbsäure*. Wird Proteïn versetzt mit reiner Eichengerbsäure, von der aber kein Überschuss hinzukommen darf, weil dieser den Niederschlag auflöst, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der sich schwierig

Digitized by Google

auswaschen lässt, so dass man ihn am Ende zwischen Löschpapier auspressen muss. Dieser wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1.	2.	3.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,15	54,28	54,45	58	54,78
Wasserstoff	5,56	5,75	5,50	76	5,86
Stickstoff .	10,63	—	10,87	10	10,94
Sauerstoff .	28,66	—	29,18	23	28,42.

Er besteht also aus:

1 Atom Proteïn . . . $=40C+62H+10N+12O$
1 At. Eichengerbsäure $=18C+10H+9O$
2 Atomen Wasser . . $=4H+2O$

1 At. eichengerbsaures Proteïn . . . . $=58C+76H+10N+23O.$

d) mit *Bleioxyd.* Mulder hat nochmals den Niederschlag untersucht, welcher in einer mit Proteïn völlig gesättigten Lösung in Essigsäure durch Bleisalze entsteht. Er besteht aus 10 Atomen Proteïn und 1 Atom Bleioxyd; wenn das Bleisalz vor der Fällung mit vieler Essigsäure vermischt wird, so bekommt man einen Niederschlag, der aus 20 Atomen Proteïn und 1 Atom Bleioxyd besteht. Diese Verbindungen sind also nach gleichen proportionalen Zahlen zusammengesetzt, wie die Verbindungen des Proteïns mit Schwefel und mit Schwefelphosphor.

Metamorphosen des Proteïns. Die Verwandlungen des Proteïns bei der Behandlung in der Wärme sowohl mit Säuren als auch mit einem Überschuss von kaustischen Alkalien verdienen die grösste Aufmerksamkeit. Es ist nicht erforderlich, dass man gereinigtes Proteïn dazu anwendet. Fibrin, coagulirtes Eiweiss, frischer und von But-

terfett befreiter Käse geben alle dieselben Producte.

1. Mit *Schwefelsäure.* Wiewohl das Proteïn sich unverändert mit Schwefelsäure zu Proteïnschwefelsäure verbindet, so verträgt es doch nicht das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, indem es dann metamorphosirt wird. Es wird dabei nicht aufgelöst, sondern in eine purpurfarbene Masse verwandelt, die noch nicht weiter untersucht worden ist, ungeachtet sie es wohl verdiente.

2. Mit *Salzsäure.* Bekanntlich lösen sich die proteïnhaltigen Thierstoffe bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, die selbst tief dunkelblau werden kann, die aber, nach Mulder's Beobachtung, von Albumin sich immer ein wenig ins Purpurfarbene zieht, während sie von Fibrin rein und schön dunkelblau ist. Was der blaue Farbstoff eigentlich ist, hat Mulder nicht untersucht, aber er hat genauer bestimmt, dass es nicht ohne Aufsaugung von Sauerstoff aus der Luft geschieht. Auch hat er die Producte untersucht, welche nach beendigter Metamorphose entstanden sind.

Lässt man in einer Glasglocke über Quecksilber eine Portion starker Salzsäure aufsteigen und hinterher ein wenig Fibrin oder Albumin mit der Vorsicht, dass keine Luft mitfolgt, so löst sich der organische Körper allmälig auf und in einigen Stunden hat man eine strohgelbe Auflösung. Unterdessen fangen Gasblasen an aufzusteigen und allmälig sammelt sich immer mehr Gas an, was Stickgas ist, aber die Farbe der Auflösung verändert sich davon nicht. Es ist klar, dass die Salzsäure dabei eine langsam fortschreitende Ver-

Digitized by Google

wandlung hervorbringt, bei welcher Stickstoff in freiem Zustande abgeschieden wird. Aber **Mulder**, der mit diesem Versuch beabsichtigte zu zeigen, dass die gewöhnliche bekannte Verwandlung in die blaue Flüssigkeit nicht ohne Zutritt von Luft stattfinde, verfolgte diese Metamorphose nicht bis zu Ende, so dass dieser Versuch zu machen noch übrig ist.

Lässt man aber Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft in die Glocke, so wird allmälig Sauerstoffgas absorbirt, die Farbe verdunkelt sich immer mehr, bis die Flüssigkeit am Ende schwarz geworden ist. Wird sie nun herausgelassen, so findet man darin nichts anderes als Salzsäure, Ammoniak und Huminsäure. War noch nicht alles Proteïn metamorphosirt, so gibt sie beim Verdunsten ein Coagulum, welches aus unverändertem Proteïn besteht, enthaltend 2 Atome Proteïn, 3 Doppelatome Salzsäure und 7 Atome Wasser. Die später etwas über + 100° eingetrocknete Masse gab bei der Verbrennungsanalyse folgendes Resultat:[1]

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	38,28	40	47,28
Wasserstoff . .	6,12	78	5,93
Stickstoff . . .	11,09	10	10,80
Sauerstoff . . .	22,65	20	24,40
Chlor	21,86	8	21,59,

was mit folgendem Gemisch übereinstimmt:

4 Atome Salmiak	= 32H	+ 8N + 8Cl	
1 Doppelatom Ammoniak	— 6H	+ 2N	
4 Atome Huminsäure ($C^{10}H^{10}O^{5}$)	= 40C + 40H + 20O		
	= 40C + 78H + 20O + 10N + 8Cl.		

Mit Kali giebt sie eine Menge Ammoniak, Chlorkalium und huminsaures Kali, aus dem die Huminsäure durch Salzsäure ausgefällt werden konnte, ohne dass die Gegenwart von irgend einem Nebenproduct zu entdecken war.

Da aus dem Proteïn, wie die Erfahrung gezeigt hat, während der Fäulniss in der Luft analoge Producte hervorgebracht werden, so kann diese Metamorphose auf die Weise erklärt werden, dass 1 Atom Proteïn 24 Atome Sauerstoff absorbirt, also doppelt so viel, wie es vorher enthielt, und 4 Atome Wasser aufnimmt, wobei gebildet werden:

5 Atome zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd	$= 10C + 40H + 10N + 25O$
3 Atome Huminsäure	$= 30C + 30H + 15O$
zusammen	$= 40C + 70H + 10N + 40O$,
davon gehen ab 4 Atome Wasser und 24 Atome Sauerstoff . . .	$= 8H + 28O$
und übrig bleibt 1 Atom Proteïn	$= 40C + 62H + 10N + 12O$.

Inzwischen kann hierbei die Bemerkung gemacht werden, dass von stickstoffhaltigen organischen Producten nicht nur Huminsäure gebildet wird, sondern auch die stickstoffhaltigen Säuren: Quellsäure und Quellsatzsäure.

3. Mit *Salpetersäure.* Mulder hat die Bildung des gelben Körpers genauer untersucht, der aus Fibrin und Albumin durch Salpetersäure erhalten wird, nämlich Fourcroy's gelbe Säure; er nennt sie *Acide Xanthoproteique.* — Wirkt Salpetersäure auf diese proteïnhaltigen Körper ein, so entwickelt sich ein wenig Stickgas in freiem Zustande, daneben Stickoxydgas, und man erhält eine Lösung die, neben einem Überschuss von

Digitized by Google

Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak und, nach ungleich fortgeschrittener Metamorphose, Zuckersäure oder Oxalsäure enthält. Die Xanthoproteïnsäure bleibt in Gestalt eines hellgelben Pulvers ungelöst zurück, von dem sich sehr wenig in der Flüssigkeit auflöst, wovon diese eine gelbe Farbe hat. Mulder wandte zur Bereitung in Wasser aufgequollenes Proteïn an, er übergoss dieses mit Salpetersäure, und überliess es sich so ohne Erwärmung 24 Stunden lang. Darauf wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, filtrirt und das ungelöste Pulver, welches Salpetersäure im Überschuss chemisch gebunden enthält, gewaschen, bis es seine citronengelbe Farbe in dunkelgelb verwandelt hatte, wo dann dieser Überschuss entfernt ist, darauf getrocknet und mit Wasser und darauf mit Alkohol ausgekocht, um möglicherweise eingemischtes Fett wegzunehmen. Die Säure ist nun ein orangegelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, und lässt sich ohne Rückstand verbrennen. In Kalilauge aufgelöst, die Lösung eingetrocknet und geglüht, entsteht keine Detonation, was die Abwesenheit von Salpetersäure darin zu beweisen scheint. Sie löst sich in überschüssiger Salpetersäure, und wird daraus durch Wasser gefällt in Gestalt der oben erwähnten citronengelben Verbindung. Wird diese Auflösung gekocht, so wird sie nach einer Weile farblos, die Xanthoproteïnsäure ist zerstört, und die Flüssigkeit enthält Oxalsäure. Sie löst sich auch in Salzsäure mit gelber Farbe und giebt nach dem Verdunsten der Auflösung eine braune, zerfliessliche, nicht weiter untersuchte Masse. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie

Digitized by Google

unter Beihülfe von gelinder Wärme allmälig aufgelöst zu einer gelatinösen schön rothen Masse, aus welcher Wasser eine farblose Verbindung von Schwefelsäure mit Xanthoproteïnsäure fällt; die Schwefelsäure kann mit Wasser ausgewaschen werden, so dass man die gelbe Säure mit ihren früheren Eigenschaften wieder erhält. Sie verbindet sich mit Alkalien zu neutralen Salzen, deren Auflösung dunkelroth ist und woraus sie durch Salpetersäure wieder gefällt wird. Mit Kalkmilch gibt sie eine unlösliche Verbindung. Wird sie mit einem Überschuss von Alkali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, indem sie zersetzt wird. Ammoniak löst sie auf und die Lösung lässt nach dem Eintrocknen ein Bixanthoproteat von dieser Basis zurück. Mulder hat diese Säure in freiem Zustande durch Verbrennung analysirt und sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff	51,25	51,39	51,60	34	51,65
Wasserstoff	6,64	6,50	6,65	58	6,45
Stickstoff .	14,00	14,00	14,00	8	14,07
Sauerstoff .	28,11	28,11	27,75	14	27,83.

Das Barytsalz enthielt auf jedes Atom Baryterde:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	52,47	34	52,83
Wasserstoff . .	6,79	50	6,34
Stickstoff . . .	14,30	8	14,40
Sauerstoff . .	26,24	13	26,43,

was 1 Atom Wasser weniger ist, als was die freie Säure enthält. Das Bleioxydsalz gab auf jedes Atom Bleioxyd:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	53,62	34	54,07
Wasserstoff . .	6,55	48	6,23
Stickstoff . . .	14,89	8	14,74
Sauerstoff. . .	24,94	12	24,96,

was 1 Atom Wasser weniger ist, als in dem Barytsalze, und 2 Atome Wasser weniger als in der freien Säure, woraus Mulder schliesst, dass $C^{34}H^{48}N^{8}O^{12}$ die Zusammensetzung des Atoms der Säure sei und dieses 4806,46 wiege, und dass die freie Säure 2 Atome und das Barytsalz 1 Atom chemisch gebundenen Wassers enthalte.

Die neutralen Metalloxydsalze dieser Säure werden erhalten, wenn man Ammoniak oder Barytwasser mit der Säure sättigt und die Flüssigkeit mit Metallsalzen fällt; und ihre sauren Salze werden erhalten, wenn man das eingetrocknete Ammoniaksalz in Wasser löst und diese Lösung zur Fällung anwendet.

Die Bildung dieser Säure erklärt Mulder auf folgende Weise: Von 1 Atom Proteïn, 2 Atomen Salpetersäure und 1 Atom Wasser, die zusammen in einfachen Atomen $= 40C + 64H + 14N + 23O$ ausmachen, entstehen:

3 Atome Oxalsäure . . =	6C			+ 9O
2 Atome freier Stickstoff =			2N	
3 Doppelatome Ammoniak =		12H +	4N	
1 Atom wasserhaltige Xanthoproteïnsäure . . =	34C +	52H +	8N +	14O
	= 40C +	64H +	14N +	23O.

Bei Anstellung dieser Versuche war Mulder unbekannt mit einem älteren Versuch von mir über diesen Körper, bei welchem ich fand, dass der gelbe Körper mit kohlensaurem Kalk gekocht,

Digitized by Google

Kohlensäuregas entwickelte, ohne sich aufzulösen, und dass sich in der Flüssigkeit ein Kalksalz in ziemlicher Menge aufgelöst befand, welches, nach Verdunstung bis zur Syrupsconsistenz und Vermischung mit Alkohol als ein gummiähnliches Kalksalz ausgeschieden wurde, nämlich zuckersaure Kalkerde, damals als äpfelsaure Kalkerde betrachtet, während in der Auflösung salpetersaure Kalkerde zurückblieb. Mulder ist nachher darauf aufmerksam geworden und hat mir mitgetheilt, dass die Xanthoproteïnsäure, so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht die geringste Spur von Säure mehr enthält, mit kohlensaurer Kalkerde gekocht, sich wohl mit der Kalkerde verbindet und ein rothgelbes Salz damit bildet, dass man aber in dem Wasser keine salpetersaure Kalkerde aufgelöst erhalte. Darnach will es scheinen, als wäre der zuerst gebildete hellgelbe Körper eine chemische Verbindung von Salpetersäure und Zuckersäure mit der gelben Säure, die durch Wasser allmälig zersetzt wird, so dass am Ende von diesen Säuren nichts zurück bleibt, wenn das Waschen hinreichend lange fortgesetzt wird. Ich glaube bei dieser Gelegenheit die Chemiker auf den Umstand aufmerksam machen zu müssen, dass aus dem Proteïn durch Salzsäure Ameisensäure und Huminsäure, und durch Salpetersäure Oxalsäure und Zuckersäure hervorgebracht werden, also dieselben Producte, welche diese Säuren aus dem Zucker hervorbringen. Seitdem wir zu ahnen angefangen haben, dass der Zucker mit anderen organischen Oxyden auf eine solche Weise chemisch verbunden sein kann, dass er nicht erkennbar ist, so muss man diesen Leitfaden nicht

Digitized by Google

aus dem Gesicht verlieren, wenn man auch nicht sogleich annehmen will, dass der Zucker ein Bestandtheil des Proteïns sei. — Der *Diabetes mellitus* scheint zu zeigen, dass die Abscheidung des Zuckers aus den proteïnhaltigen Stoffen des Körpers durch organische Processe vor sich gehen könne.

4. Mit *kaustischem Kali*. Werden die proteïnhaltigen Körper mit einen Überschuss von kaustischem Kali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, und nach beendigter Entwickelung von Ammoniak hat das Alkali Ameisensäure und Kohlensäure aufgenommen, und die Lösung enthält 3 neue stickstoffhaltige Oxyde aufgelöst. Die Veränderung geht eben sowohl vor sich, wenn die Luft abgeschlossen ist, als wenn sie Zutritt findet. Von diesen drei neu gebildeten Oxyden ist das eine schon vorher von Braconnot entdeckt und Leucin genannt worden; die beiden anderen sind von Mulder entdeckt, der das eine *Protid* und das andere *Erythroprotid* genannt hat. Der Versuch ist beendigt, wenn sich beim fortgesetzten Kochen kein Ammoniak mehr entwickelt.

Das in der Flüssigkeit enthaltene Kali wird mit Schwefelsäure gesättigt, die man zusetzt, bis die Flüssigkeit anfängt Lackmus zu röthen. Ein grosser Theil von dem schwefelsauren Kali fällt dabei nieder, ein anderer Theil schiesst beim Verdunsten daraus an, und am Ende bleibt ein extractähnliches, braunes Magma zurück, enthaltend schwefelsaures und ameisensaures Kali und die 3 organischen Oxyde. Es wird mit Alkohol ausgekocht, bis nur noch schwefelsaures Kali übrig ist. War die Metamorphose nicht beendet, so bleibt eine Portion Proteïn zurück. Aus der kochenden

Digitized by Google

Alkohollösung fällt beim Erkalten das Erythroprotid in Gestalt von braunen Tropfen nieder, die sich zu einer extractähnlichen Masse vereinigen. Nach der Abdunstung des Alkohols schiesst dann Leucin daraus an und am Ende bleibt das Protid mit ameisensaurem Kali zurück.

Erythroprotid. Der erhaltene Niederschlag wird noch ein Paar Mal in kochendem Alkohol aufgelöst und daraus niederfallen gelassen, um ihn von den beiden anderen Körpern völlig zu befreien. Es ist rothbraun, weich, nicht zerfliesslich, leichtlöslich in Wasser. Aus dieser Lösung wird es sowohl durch neutrales als auch durch basisches essigsaures Bleioxyd, durch Quecksilberchlorid, durch salpetersaures Silberoxyd und durch Galläpfelinfusion gefällt. Die Niederschläge mit den Metalloxyden sind rosenfarben. Es verbindet sich mit Schwefelwasserstoff und wird farblos; verdunstet man aber die Auflösung dieser Verbindung im luftleeren Raume, so geht der Schwefelwasserstoff allmälig weg, während die rothe Farbe wiederkehrt, was beweist, dass die Farbenveränderung nicht auf einer Reduction und Wiederoxydation beruht. Erythroprotid.

Der Bleiniederschlag des Erythroprotids wurde analysirt und das Organische darin zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	56,63	13	56,12
Wasserstoff . .	5,93	16	5,64
Stickstoff . . .	10,23	2	10,00
Sauerstoff . . .	27,21	5	28,2

Atomgewicht = 1770,554.

Das *Leucin* krystallisirt während der freiwilligen Verdunstung des Alkohols. Sobald nichts Leucin.

mehr krystallisirt, wird die Flüssigkeit abgegossen. Man lässt das Leucin abtropfen und löst es dann ein Paar Mal in Alkohol, woraus man es wieder auskrystallisiren lässt. Das durch Alkali aus Proteïn erhaltene Leucin ist viel leichter rein darzustellen, als das nach Braconnot's Methode aus Leim mit Schwefelsäure bereitete. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättern, die dem Cholesterin ähnlich sind, sublimirt unverändert und ohne Rückstand bei + 170°. Das so gereinigte Leucin hat weder Geschmack noch Geruch, fühlt sich fettig an, löst sich bei + 17°,5 in 27,7 Theilen Wasser, erfordert aber 625 Theile Alkohol von 0,828 specif. Gewicht zur Auflösung. Eine im Kochen gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten. Es ist unlöslich in Äther. Schwefelsäure löst es auf und zersetzt es auch beim Erwärmen nicht. Von Salpetersäure wird es in Nitroleucinsäure verwandelt, die, wenn man sie lange mit einem hinreichenden Überschuss von Salpetersäure kocht, am Ende keinen Rückstand übrig lässt. Es wird weder von Salzsäure noch von kaustischer Lauge, die beide dasselbe auflösen, beim Kochen zersetzt. Durch Chlor wird es zersetzt, es entwickelt sich Salzsäure, und man erhält einen braunen harzähnlichen Körper und eine rothbraune Flüssigkeit, die abdestillirt werden kann.

Wiewohl das Leucin weder sauer noch basisch ist, so verbindet es sich doch mit Salzsäuregas. 100 Theile Leucin nahmen bei einem Versuch 27,6 und bei einem anderen 28,3 durch das absorbirte Salzsäuregas an Gewicht zu. Bei der Verbrennungsanalyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

Digitized by Google

	Gefunden 1.	2.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	55,64	55,53	12	55,79
Wasserstoff . .	9,30	9,22	24	9,11
Stickstoff . . .	10,51	10,51	2	10,77
Sauerstoff . .	24,55	24,74	4	24,33

Atomgewicht = 1644,035. Nach diesem Atomgewicht müssten 100 Theile Leucin 27,7 Th. trockenes Salzsäuregas aufnehmen, wodurch also das Atomgewicht bestätigt wird. Von den angestellten Analysen ist die unter 1 mit Leucin gemacht, welches aus Leim mit Schwefelsäure bereitet war, und zur Analyse unter 2 diente aus Eiweiss mit Kalihydrat dargestelltes Leucin.

Die Nitroleucinsäure entsteht durch unmittelbare Verbindung des Leucins mit Salpetersäure. Übergiesst man das Leucin mit ein wenig mehr Salpetersäure, als zur Hervorbringung der Verbindung erforderlich ist, so löst sich das Leucin auf ohne alle Anwendung von Wärme, und nach wenig Minuten erstarrt die Masse ohne alle Gasentwickelung. Wird sie dann in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunsten gelassen, so schiesst sie in nadelförmigen Krystallen daraus an. Sie besteht aus 1 Atom Leucin, 1 Atom Salpetersäure und 1 Atom Wasser, welches letztere gegen Basen ausgewechselt werden kann. — Es ist Schade, dass kein Versuch mit der Salzsäureverbindung angestellt wurde, um zu sehen, ob nicht der Wasserstoff darin gegen Metalle ausgewechselt werden kann, um eine ähnliche Reihe von Verbindungen zwischen Leucin und Chlorüren hervorzubringen, wie die durch Sättigung der Nitroleucinsäure entstehenden Verbindungen des Leucins mit salpetersauren Salzen.

Protid. Das *Protid* ist in dem Rückstand enthalten, welchen die Alkohollösung beim Verdunsten am Ende zurücklässt. Es ist darin mit ein wenig Erythroprotid und ameisensaurem Kali vermischt. Man löst den Rückstand in Wasser, mischt neutrales essigsaures Bleioxyd hinzu, wodurch das Erythroprotid ausgefällt wird, und darauf basisches essigsaures Bleioxyd, wodurch das Protid gefällt wird, welches aus dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird. Die Lösung in Wasser ist farblos und lässt nach dem Verdunsten einen unkrystallisirten, strohgelben Rückstand, der spröde ist und sich leicht pulverisiren lässt. Es löst sich leicht in Wasser und diese Lösung wird durch Bleiessig, aber nicht durch salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid und Eichengerbsäure gefällt. Der Bleiniederschlag, durch Verbrennung analysirt, gab folgende Zusammensetzung für das Protid:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	59,20	13	59,04
Wasserstoff . .	6,62	18	6,67
Stickstoff . . .	10,56	2	10,52
Sauerstoff . . .	23,62	4	23,77

Atomgewicht = 1683,04. Mulder stellt die Metamorphose auf folgende Weise dar: Sie geschieht auf Kosten von 2 Atomen Proteïn, und 9 Atomen Wasser, zusammen = 80C + 142H + 20N + 33O, und diese geben:

2 Atome Protid	=	26C +	36H +	4N +	8O
2 Atome Erythroprotid	=	26C +	32H +	4N +	10O
2 Atome Leucin	=	24C +	48H +	4N +	8O
1 Atom Ameisensäure, 2 Atome Kohlensäure, 4 Doppelatome Ammoniak } zusammen	=	4C +	26H +	8N +	7O
	=	80C +	142H +	20N +	33O.

5. *Das Verhalten des Proteïns zu Chlor* soll am Ende der Thierchemie bei der Beschreibung ähnlicher Verbindungen angeführt werden.

Wir haben im vorhergehenden Jahresberichte S. 538—550 gesehen, dass die Blutkörperchen aus einem eiweissartigen Stoff, wofür ich in meinem Lehrbuche der Chemie den Namen Globulin vorgeschlagen habe, und aus Hämatin bestehen. Auch dieses Hämatin ist von Mulder untersucht und analysirt worden. Er hat die am angeführten Orte des vorigen Jahresberichtes mitgetheilten Versuche von Lecanu über die Bereitungsmethode und Eigenschaften des Hämatins wiederholt und ihre Richtigkeit bestätigt. Mulder beschreibt das Hämatin auf folgende Weise: Hämatin.

Es ist in trockner Gestalt schwarz, ins Braune ziehend, geruch- und geschmacklos. Mehrere Theilchen davon werfen, gleichwie krystallinische Theile, das Licht mit einem gewissen Glanz zurück. Es ist leicht, setzt sich beim Reiben an das Pistill, löst sich weder in kaltem noch kochendem Wasser, ist in Alkohol und Äther fast unlöslich. Fette und flüchtige Öle färben sich davon beim Erwärmen schön roth. Es verbindet sich mit Säuren und diese Verbindungen sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst und diese Verbindungen sind in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther löslich. Das Hämatin wird daraus durch Säuren gefällt. Lecanu hatte gefunden, dass das Hämatin aus Menschenblut nach dem Verbrennen 10, und das von Ochsenblut 12 Procent Eisenoxyd gab. Mulder wandte Ochsenblut und Schafblut an und

Digitized by Google

erhielt von diesen bei 4 Versuchen 9,3 bis 9,74 Procent Eisenoxyd. Es ist also wahrscheinlich, dass das Hämatin immer denselben Eisengehalt hat. Folgende sind die Zahlenresultate der 6 Analysen von Mulder:

	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	66,49	65,91	66,31	66,20	65,73	65,90	44	65,84
Wasserstoff . .	5,30	5,27	—	5,44	5,28	5,27	44	5,37
Stickstoff . . .	10,54	—	—	10.46	10,57	10,61	6	10,40
Sauerstoff . .	11,01	—	—	11,15	11,97	—	6	11,75
Eisen	6,66	6,58	—	6,75	6,45	—	1	6,64.

Atomgewicht = 5108,01. — Das Hämatin enthält also kein Proteïn, sondern es wird von einem anderen organischen Körper ausgemacht. Ob das Eisen mit diesem auf dieselbe Weise, wie der Schwefel und Phosphor mit dem Proteïn, verbunden ist, oder ob eine andere Eisenverbindung organischer oder unorganischer Art mit dem organischen Körper verbunden ist, kann schwerlich schon jetzt vermuthet werden. Mulder bestätigt Lecanu's Angabe, dass das Hämatin keinen Schwefel und Phosphor enthält.

Da der Gehalt der Blutkörperchen an Hämatin so gering ist, so finden wir, dass die Verbindung des Hämatins mit dem Globulin von derselben Art sein müsse, wie z. B. die Verbindungen des Bleioxyds oder Schwefelphosphors mit Proteïn.

Metamorphosen des Hämatins. a) Mit *Chlor.* Wird Hämatin in Wasser aufgeschlämmt und in das Gemisch ein Strom von Chlorgas eingeleitet, so verliert es seine Farbe, und es setzen sich weisse Flocken ab, die in Alkohol auflöslich sind. Die Lösung enthält Eisenchlorid. Ich werde am Ende der Thierchemie hierüber ein Weiteres hin-

Digitized by Google

zufügen. Wird Chlor in eine Lösung des schwefelsauren Hämatins oder des Hämatin-Ammoniaks in Alkohol geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit tief grün, darauf gelbgrün, dann gelb und zuletzt wird sie farbenlos.

Trocknes Hämatin absorbirt trocknes Chlorgas, und zwar ein wenig mehr als die Hälfte seines Gewichts. Dabei färbt es sich dunkelgrün und es entwickelt sich weder Salzsäuregas noch irgend ein anderes Gas. Die Verbindung besteht aus 1 Atom Hämatin und 6 Doppelatomen Chlor, sie löst sich in Alkohol mit einer der Galle ähnlichen grünen Farbe. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Weder Säuren noch Alkalien verändern die Farbe der Lösung. Mit Kalihydrat gekocht wird sie strohgelb, von Ammoniumsulfhydrat wird sie roth.

Mit Jod scheint es keine constante Verbindung einzugehen, und der Rückstand nach der Verflüchtigung des Jods, wozu $+150^0$ erfordert wird, ist in Alkohol unlöslich, aber etwas verändert.

Wie die Chlorverbindung zusammengesetzt betrachtet werden muss, kann noch nicht mit Wahrscheinlichkeit vermuthet werden.

b) Mit *Salpetersäure.* Diese Säure löst das Hämatin mit rothbrauner Farbe auf, beim Erhitzen zerstört sie das Hämatin und die Flüssigkeit wird farblos. Sie enthält nun salpetersaures Eisen aufgelöst; aber was im Übrigen aus dem Hämatin geworden, ist nicht untersucht worden. Wird die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, so färbt sie sich gelb, aber es fällt dabei nichts nieder.

Die Verbindungen des Hämatins mit Säuren oder Alkalien werden, in Alkali aufgelöst, durch

reducirende Körper, wie z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Eisenoxydulsalze, Phosphor, nicht einmal beim Kochen verändert.

Verbindungen des Hämatins a) mit *Säuren*. Über diese weiss man nicht viel mehr, als dass sie in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol auflösen. Mulder hat jedoch die Verbindung mit Salzsäure genauer studirt. Die Salzsäure löst auch beim Kochen das Hämatin nicht auf; das Ungelöste ist jedoch salzsaures Hämatin. Es ist in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auflöslich und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Das Hämatin verbindet sich mit trocknem Salzsäuregas in 2 Verhältnissen. 100 Theile Hämatin nahmen bei gewöhnlicher Lufttemperatur 13,23 Theile Salzsäuregas auf, von denen beim Erhitzen bis zu + 100° die Hälfte wieder wegging. Die so erhitzte Verbindung gab bei der Verbrennungsanalyse 61,9 Proc. Kohlenstoff, 5,62 Proc. Wasserstoff und 6,2 Proc. Salzsäure; dies zeigt, dass die bei gewöhnlicher Lufttemperatur gebildete Verbindung 2 Atome Hämatin und 3 Doppelatome Salzsäure, und die bis zu + 100° erhitzte Verbindung 4 Atome Hämatin und 3 Doppelatome Salzsäure enthält. Beide lösen sich in Alkohol mit schön rother Farbe und reagiren sauer auf Lackmuspapier.

b) Mit *Basen*. Die Verbindungen mit Basen sind noch nicht genauer studirt worden. Das Hämatin-Ammoniak wird beim Verdunsten zersetzt, wobei Hämatin niederfällt. Mulder fand, dass mit vielem Wasser verdünntes Ammoniak das Hämatin nicht auflöst, und dass trocknes Hämatin Ammoniakgas absorbirt. Das Hämatin-Kali ver-

Digitized by Google

trägt in trockener Gestalt eine sehr hohe Temperatur. Auch bei überschüssigem Kalihydrat wird es nicht eher zersetzt, als bis der Tiegel beinahe glühend ist. Bis dahin entwickelt sich keine Spur von Ammoniak.

Das Hämatin-Alkali fällt Metalllösungen, wobei sich das Hämatin mit den Metalloxyden verbindet. Ein analytischer Versuch mit der Silberoxydverbindung scheint auszuweisen, dass diese Verbindungen von 1 Atom Basis und 1 Atom Hämatin ausgemacht werden.

Mulder glaubt, dass eine Prüfungsmethode zur Unterscheidung des Hämatins von venösem und von arteriellem Blut darin bestehen könne, dass das Hämatin in dem venösem Blute, anstatt 1 Atom reinen Eisens, 1 Atom Kohleneisen, FeC, enthalte, welches während des Athmens seinen Kohlenstoff durch Oxydirung verliere. Ich glaube nicht, dass Speculationen über chemische Veränderungen des Hämatins bei dem Athmen grossen Werth für die Erklärung der Farbenveränderung haben, weil diese in keiner chemischen Veränderung ihren Grund zu haben scheint. Venöses Blut wird beim Vermischen mit einer Lösung von Zucker oder Glaubersalz augenblicklich hochroth, was also keine chemische Veränderung in der Zusammensetzung des Hämatins anzudeuten scheint, und in diesem Fall ist das Hämatin in dem Zustande, worin er der Analyse unterworfen wird, schwarz genug, um sich nicht im arteriellen Zustande zu befinden.

Durch Mulder's vortreffliche Arbeit über die Bestandtheile des Bluts hat die Thierchemie einen

sehr grossen Fortschritt gemacht, der, wie wir hoffen, die weitere Entwickelung dieser Wissenschaft in bedeutendem Grade erleichtern wird.

Neue Analyse des Bluts.

Denis *) hat eine neue Analyse des Blutserums und Blutkuchens mitgetheilt, die im Ganzen mit den früheren Analysen übereinstimmt und deren allgemeine Resultate folgende sind: 1000 Theile Blutkuchen enthalten:

Hämatin . . .	18,
Eisenoxyd . .	2,
Albumin . . .	980;

was im Ganzen sagen will, dass 100 Theile trockner Blutkörperchen 2 Th. Hämatin, welches Denis Hemochroïne nennt, und 98 Th. Albumin und Fibrin enthalten, welches letztere er dem Albumin beirechnet.

Das Blut enthält in 1000 Theilen:

Wasser	900,0
Albumin	80,0
Natron	1,0
Schwefelsaures Kali	0,8
Schwefelsaures Natron	0,8
Phosphorsaures Natron	0,4
Chlornatrium	4,0
Phosphorsaure Kalkerde	0,3
Kalkerde und Talkerde	0,2
Fette Säuren {Ölsäure, Margarinsäure, Flüchtige fette Säure}	2,5
Blauer Farbstoff des Bluts, Gallengelb	3,0
Serolin	1,0
Cerebrin (Gehirnfett), Chlolesterin	6,0.

*) Journ. de Ch. Med. Sec. Ser. IV. pag. 191.

Denis sucht zu beweisen, dass Albumin und Fibrin dieselben Stoffe sind: er macht keinen Unterschied zwischen ihrem coagulirten und uncoagulirten Zustande. Er hält sie im coagulirten Zustande für natürlich, aber aufgelöst durch die Salze des Bluts. Diese gänzlich unrichtige Meinung gründet er auf folgende Versuche: Wenn man reines, in Wasser aufgequollenes Fibrin in einer Lösung von einem neutralen Salze, z. B. von Salpeter, 24 bis 48 Stunden lang macerirt, so löst es sich auf und man erhält eine Flüssigkeit, die dem Eiweiss gleicht, durch Quecksilberchlorid gefällt und, gleichwie Eiweiss, durch Alkohol und durch Erhitzung coagulirt wird. Er fügt jedoch hinzu, dass beim Verdünnen der Lösung mit Wasser das Fibrin mit seinen primitiven Characteren ausgefällt werde, was jedoch durch einen geringen Zusatz von Natron verhindert werden könne, und er hält dieses für die Ursache, warum das Albumin aus dem Eiweiss nicht durch Verdünnung mit Wasser gefällt wird. Man kann jedoch das Natron im Eiweiss mit einer Säure völlig sättigen und es dann mit beliebig vielem Wasser verdünnen, ohne dass es gefällt wird.

Marchand*) und Collberg haben die Lymphe untersucht, welche aus einem Saugader-Gefäss an der oberen Seite des Fusses ausgesickert war. Ihr specif. Gewicht war = 1,037. Sie setzte langsam ein spinnwebeähnliches Coagulum ab, und wurde zusammengesetzt gefunden aus: Lymphe.

Wasser	96,926
Fibrin	0,520

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 265.

Digitized by Google

Albumin	0,434
Extractartiger Substanz	0,312
Fettem Öl Krystallinischem Fett }	0,264
Salzen: Chlornatrium, Chlorkalium, kohlensaurem Natron, milchsaurem Natron, Eisenoxyd, schwefelsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Kalkerde .	1,544.

Diese Analyse stimmt mit früheren Analysen überein. Man sieht, dass das Fibrin sich in der Lymphe erhält, dass aber das Albumin grösstentheils darin verschwunden ist.

Galle. Die Ansichten von der Zusammensetzung der Galle sind, wie allgemein bekannt ist, getheilt. L. Gmelin's Arbeit über die Zusammensetzung der Galle (Jahresber. 1828 S. 302) wies eine Menge von Bestandtheilen darin nach, die vor ihm Niemand gefunden hatte. Dies veranlasste die von mir geäusserte Vermuthung, dass die Analyse nicht allein Bestandtheile abgeschieden, sondern auch durch Metamorphose neue hervorgebracht habe. Eine von Demarçay*) in Liebig's Laboratorium angestellte Arbeit scheint diese Frage ausser allen Zweifel zu setzen. — Diese Arbeit ist wichtig und trägt auf eine aufklärende Weise zur genaueren Kenntniss der Galle bei, ungeachtet sie einen Irrthum enthält, der aus Mangel einer gründlicheren Untersuchung dessen, was er unter Händen hatte, entstanden ist.

Demarçay hat die Galle zur Trockne verdunstet, in Alkohol aufgelöst und das Alkohol-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 177.

extract eingetrocknet. Dies wurde nun die Basis für seine Untersuchungen.

Die allgemeinen Resultate seiner Arbeit sind folgende: Der Hauptbestandtheil der Galle ist eine seifenartige Verbindung von Natron mit einer harzähnlichen Säure, die er *Acide choleïque* nennt. Diese Säure wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in einen anderen sauren, harzähnlichen Körper, den er *Acide choloïdique* (Gallenharz nach Thénard und L. Gmelin) genannt hat, so wie in Taurin und Ammoniak verwandelt; bei lange fortgesetztem Kochen mit kaustischem Kali wird sie unter Entwickelung von Ammoniak in Cholsäure verwandelt, und sie kann auf diese Weise ganz und gar in Cholsäure und Ammoniak verwandelt werden. Demarçay glaubt, uns damit wieder zu der primitiven Ansicht von der Galle zurückgeführt, und durch die gleich anzuführenden Versuche dargelegt zu haben, dass Taurin, Gallenharz und Cholsäure Producte der Metamorphose, und Thénard's Picromel und L. Gmelin's Gallenzucker nichts anderes als Cholsäure sind.

Die harzartige Säure, die Acide choleïque, bereitet er nach einer der folgenden zwei Methoden: Acide choleïque.

1. Man löst 1 Theil des Alkoholextracts von Ochsengalle in 100 Theilen Wassers und vermischt die Lösungen mit 2 Theilen Schwefelsäure, die vorher mit 10 Theilen Wassers verdünnt worden ist. Die Lösung wird nun langsam im Wasserbade verdunstet, bis sie nach einigen Stunden anfängt, Öltropfen auf der Oberfläche abzusetzen. Dann lässt man sie erkalten. Diese Öltropfen,

Digitized by Google

die das Fett der Galle sind, werden weggenommen. Nach 8 bis 10 Stunden hat sich die Acide choleïque auf dem Boden des Gefässes abgesetzt, in Gestalt einer halb erstarrten, grünlichen Masse, von der man das Liquidum abgiesst, welches man von Neuem verdunstet, bis zu $\frac{1}{4}$ seines anfänglichen Volums. Weiter darf man es nicht verdunsten, weil man sonst leicht die Acide choloïdique oder das Gallenharz erhält. Nach dem Erkalten hat sich noch mehr Acide choleïque auf dem Boden abgesetzt.

Die saure Mutterlauge wird ein Paar Mal mit kaltem Wasser abgespült, die Säure darauf in Alkohol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Barytwasser vermischt, so lange noch schwefelsaure Baryterde niederfällt, filtrirt, zur Syrupconsistenz verdunstet und mit Äther vermischt, der die Säure ausscheidet und das darin eingemischte Fett auflöst. Der Äther wird abgegossen, die darunter liegende flüssige Säure verdunstet, anfangs im Wasserbade und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure, auf die Weise, dass man die Schale in einem kleinen, $+ 100^{0}$ warmen Sandbade unter den Recipienten stellt. Am Ende des Eintrocknens bläht sie sich auf zu einer gelben, blasigen, spröden Masse.

2. Das Alkoholextract wird in Wasser aufgelöst und die Lösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Bei dem Fällen setzt man zuweilen ein wenig kaustisches Ammoniak zu, zur Sättigung der dabei frei werdenden Essigsäure, und fährt damit fort, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der gesammelte pflasterähnliche Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und mit

Alkohol gekocht, in dem sich eine saure Bleiverbindung auflöst, während eine basische zurückbleibt, welche zugleich den Farbstoff der Galle zurückhält. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, zur Syrupconsistenz verdunstet, mit Äther geschüttelt, um Fett wegzunehmen, der Äther abgegossen, der Rückstand mit mehr Alkohol verdünnt, der ausgefällte Schwefel abfiltrirt, und nach derselben Methode, wie vorher, zur Trockne verdunstet.

Demarçay beschreibt die Eigenschaften dieser Säure folgendermaassen: Sie bildet eine gelbe, blasige, spröde Masse, lässt sich leicht zu Pulver reiben, ihr Staub reitzt die Nase, ohne einen bestimmten Geruch zu zeigen. Sie schmeckt bitter, wird bei $+ 120^0$ halbflüssig, bläht sich dann auf, erhält sich aber weit über $+ 200^0$ unverändert. Höher erhitzt, bläht sie sich stärker auf, entzündet sich, brennt mit leuchtender, rusender Flamme und lässt eine blasige leicht verbrennliche Kohle zurück. In der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und fällt zusammen, zerfliesst aber nicht. Sie ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, so dass man z. B. mit Wasser ein Gefäss rein spülen kann, auf dem sich etwas davon befestigt hatte. Die frisch aus dem Gallenextracte gefällte Säure ist viel löslicher, aber die Lösung wird in einigen Tagen milchig und die Säure fällt in Gestalt gelber Tropfen nieder, die Lösung behält jedoch noch einen sehr stark bitteren Geschmack. Von Alkohol wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Äther löst sie wenig oder nicht auf. Mit Basen bildet sie eigne, bitter schmeckende Salze, die theils sauer, theils neu-

Digitized by Google

tral, theils basisch und stets extractähnlich sind. Aus der Lösung dieser Salze in Wasser wird sie durch Säuren, selbst durch Essigsäure gefällt, in Gestalt von schneeweissen Flocken, die allmälig zu einer gelben, pflasterähnlichen Masse zusammenbacken. Von verdünnten Säuren wird sie beim Kochen in Acide choloïdique, Ammoniak und Taurin verwandelt. Von Salzsäure wird sie in einen farblosen, noch nicht untersuchten Körper verwandelt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff	63,818	63,707	63,568	41	63,662
Wasserstoff	9,054	8,821	8,854	66	8,365
Stickstoff . .	3,349	3,225	. . .	2	3,596
Sauerstoff .	23,779	24,217	. . .	12	24,377.

Atomgewicht = 4922,727. Das Atomgewicht wurde bei der Analyse der choleïnsauren Alkalien = 5011,8 und bei der Analyse des choleïnsauren Silberoxyds = 2541,9 gefunden. Das letztere ist ungefähr die Hälfte von dem ersteren. Das Resultat der Analyse weicht von der Rechnung um $\frac{1}{2}$ Procent Wasserstoff ab, was zu viel ist, um Beobachtungsfehler zu sein. Dumas*) hat die Analyse wiederholt und die Zusammensetzung gefunden:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	63,5	42	63,7
Wasserstoff . . .	9,3	72	8,9
Stickstoff	3,3	2	3,5
Sauerstoff	23,9	12	23,9.

*) Comptes Rendus. 1838, 2 Sem. pag. 425.

Digitized by Google

Die Existenz, Zusammensetzung und Sättigungscapacität dieser Säure scheinen also durch diese Versuche so constatirt zu sein, wie es möglich ist. Aber sie sind weiter nichts als ein Beweis, wie weit man durch Analysen irre geführt werden kann, wenn man die Untersuchung der Reinheit oder der ungemischten Natur des Analysirten versäumt hat.

Bevor ich die übrige Arbeit von Demarçay angebe, will ich einige Resultate meiner eignen Untersuchungen über die Choleïnsäure mittheilen, welche zeigen, dass sie ein Gemisch von mehreren Stoffen ist, die man niemals zwei Mal gleich erhalten kann. Dem jungen Chemiker muss man inzwischen die Gerechtigkeit wiederfahren lassen, dass das, was er beschrieben hat, richtig angegeben ist. Ich erhielt es gerade so, wie er.

Wird das Alkoholextract der Galle in etwa der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge Wassers aufgelöst, und tropfenweise mit einer Schwefelsäure vermischt, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden war, bis die Flüssigkeit anfängt stark sauer zu reagiren, so entsteht kein Niederschlag. Man kann sie dann 48 Stunden stehen lassen, ohne dass sich das geringste Zeichen eines Niederschlags zeigt. Die Galle enthält also in ihrem frischen Zustande keine Spur von Acide choleïque. Man kann so viel Schwefelsäure zumischen, wie man will, aber es entsteht kein Niederschlag. Dasselbe findet statt mit Salzsäure. Verdünnt man dann das Gemisch mit Wasser und lässt es einige Stunden digeriren, so bildet sich Acide choleïque auf die von Demarçay angegebene Weise. Die, welche sich zuerst absetzt,

Digitized by Google

ist auch nach der Abkühlung flüssig und nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, woraus sie durch zugesetzte Schwefelsäure unverändert wieder gefällt wird. Theilt man die Verdunstung in mehrere Perioden, und giesst die Flüssigkeit zu neuer Verdunstung von dem Abgesetzten ab, so erhält man dieses jedes Mal weniger flüssig und pflasterähnlicher, und am Ende kann es nach dem Erkalten zu Pulver gerieben werden. Aber alle Portionen lösen sich nach der Abscheidung der sauren Mutterlauge vollkommen, wiewohl ungleich schnell in Wasser auf. Diese Verbindungen enthalten in ungleichen relativen Verhältnissen mit einander vermischt: eine Verbindung der angewandten Säure mit dem bitteren Bestandtheil der Galle, eine Verbindung des durch den Einfluss der Säure katalytisch gebildeten Gallenharzes mit demselben Bestandtheil, und noch einen sauren, so zu sagen harzartigen Körper.

Wenn die Digestion so lange fortgesetzt worden ist, dass die Masse nicht mehr flüssig, sondern, wie die nach Demarçay's Methode erhaltene, pflasterähnlich ist, so lässt sie sich am leichtesten behandeln. Man wäscht die Mutterlauge mit einem Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser ab, spült die verdünnte Schwefelsäure schnell mit kaltem Wasser ab, und legt die Acide choleïque in Äther. Man sieht, dass der Äther sie angreift, die Säure überzieht sich mit einem flüssigen, braungelben Syrup, der allmälig abfliesst und sich auf dem Boden ansammelt, während der Äther sich gelblich färbt. Wenn alles flüssig geworden ist, wird es mit neuem Äther 2 oder 3 Mal geschüttelt, bis dieser nichts mehr auflöst,

Digitized by Google

Wird der Äther abdestillirt, so bleibt ein klares rothgelbes Harz zurück, das sich auf Zusatz von Wasser in eine weisse oder weissgelbe, teigige Masse verwandelt. Das Wasser wird dabei weder sauer noch bitter, es löst aber ein wenig von dem Harz auf. Diese harzähnliche Substanz hat alle die Charactere, welche dem mit verdünnten Säuren aus der Galle gebildeten Harz angehören, und es wird von 2, nicht selten auch von 3 verschiedenen harzähnlichen, sauren Körpern ausgemacht, auf die ich weiter unten zurückkommen werde. Die syrupartige Masse, von der der Äther abgegossen wurde, ist in Wasser nach allen Verhältnissen auflöslich, sie schmeckt zugleich bitter, wie Galle, und sauer von Schwefelsäure oder Salzsäure, je nachdem die eine oder die andere Säure zu ihrer Darstellung angewandt worden war. Vermischt man sie jetzt mit ein wenig frisch gefälltem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd, so entsteht ein Brausen und es fällt, wenn Schwefelsäure angewandt worden war, schwefelsaures Bleioxyd nieder. Wird die Flüssigkeit filtrirt, so hat man eine neutrale, etwas bleihaltige Flüssigkeit, die vollkommen wie Galle schmeckt. Digerirt man sie dann mit geschlämmtem Bleioxyd, welches in kleinen Portionen zugesetzt und damit wohl umgerührt wird, so verwandelt sich das Bleioxyd in ein pflasterähnliches, weiches Magma. Man fährt mit dem Zusetzen des Bleioxyds fort, so lange dieses noch pflasterähnlich wird, und verdunstet darauf die Flüssigkeit bis auf einen geringeren Rückstand und filtrirt; man bekommt eine schwach gelbliche Lösung, die, im Wasserbade eingetrocknet, eine gummi-

Digitized by Google

ähnliche, durchscheinende, weiche und am Ende harte Masse zurücklässt. Diese löst man nach dem Austrocknen in ein wenig wasserfreiem Alkohol, wobei sich eine geringe Portion eines weissen oder weissgelben, bleihaltigen Rückstandes bildet, den man abfiltrirt, aber mit neuem Alkohol nicht weiter abwäscht, weil er darin nicht absolut unlöslich ist. War nun der Versuch richtig durchgeführt, so hat man eine Alkohollösung die nicht durch Schwefelwasserstoff und auch nicht durch Schwefelsäure gefällt wird, ein Beweis, dass sie weder Bleioxyd, noch eine andere Basis enthält. Im luftleeren Raume verdunstet, lässt sie einen fast farblosen, aber gewöhnlich ein wenig ins Gelbe sich ziehenden Rückstand. Die Lösung in Alkohol röthet nicht Lackmuspapier, selbst nicht, wenn die eingetrocknete Stelle mit Wasser befeuchtet wird. Er ist nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, schmeckt bitter, aber er schmeckt nicht so stark auf der Spitze der Zunge, sondern er offenbart seine Intensität erst hinten auf der Zunge, wo man ihn zugleich süsslich findet, in der That unbedeutend, aber an Lakritz erinnernd. Er ist der von mir beschriebene Gallenstoff in seiner Reinheit, der reichlichste Bestandtheil der Galle, derselbe, welcher ungefällt zurückbleibt, wenn man die Galle mit basischem essigsauren Bleioxyd vermischt, und welcher G m e l i n's Gallenzucker ausmacht. Er ist weder sauer noch basich, aber er hat eine solche Neigung, sich in die harzähnliche Säure zu verwandeln, dass, wenn seine Lösung in Alkohol 10 bis 12 Stunden zur Verdunstung im luftleeren Raum bedarf, der wiederaufgelöste Rück-

Digitized by Google

stand schon sauer reagirt und bei der Digestion mit Bleioxyd oder beim Vermischen mit basischem essigsauren Bleioxyd von Neuem einen pflasterähnlichen Niederschlag bildet. Ich schlage vor, diesen Körper *Bilin* (von Bilis, Galle) zu nennen.

Fängt man damit an, die Acide choleïque, anstatt mit Äther zu behandeln, in Wasser aufzulösen, und die Lösung mit Bleioxyd zu behandeln, so erhält man weit weniger Bilin, weil der mit Bleioxyd verbundene Körper eine Verbindung von Bilin und 2 harzähnlichen Säuren mit Bleioxyd ist. Der Äther zieht nicht den ganzen Gehalt von diesen aus, sondern er bringt sie nur auf einen bestimmten niedrigeren Verbindungspunkt, worauf der Rückstand von diesen Säuren mit einer gewissen Quantität von Bilin in die Bleioxydverbindung eingeht.

Wird die pflasterähnliche Bleiverbindung mit kohlensaurem Alkali behandelt, so kann daraus mit einer Säure wiederum Acide choleïque gefällt werden, und sie giebt bei der Behandlung mit Äther u. s. w. von Neuem gleiche Resultate.

Die Lösung in Äther enthält die beiden harzähnlichen Säuren. Wird der Rückstand nach der Verdunstung des Äthers in wenigem kaustischen Ammoniak aufgelöst und in die Lösung Chlorbarium oder Barytwasser so lange eingetröpfelt, als noch eine Fällung entsteht, so erhält man einen pflasterähnlichen, zusammengebackenen Niederschlag, der hauptsächlich aus dem Barytsalz dieser Säuren besteht. Vermischt man das gefällte Barytsalz mit Alkohol, so löst sich der grössere Theil davon auf, während eine weiche, gewöhnlich bräunliche Masse zurückbleibt, die

Digitized by Google

ein Barytsalz von einer anderen harzähnlichen Säure ist, als die des aufgelösten Barytsalzes, und diese beiden Säuren sind Producte der Einwirkung von Säuren auf die Galle. Ich nenne die Säure des aufgelösten Barytsalzes *Fellinsäure*, Acidum fellicum, und die des in Alkohol unlöslichen Salzes *Cholinsäure*, Acidum cholinicum, zur Unterscheidung von Cholsäure, Acidum cholicum.

Durch diese Versuche hat es sich also gezeigt, dass die Acide choleïque eine Verbindung von Bilin, Fellinsäure und Cholinsäure ist, woraus folgt, dass auf die Analyse und Sättigungscapacität keine besondere Rechnung gegründet werden kann.

Wir kehren nun zu Demarçay's Versuchen zurück.

2. *Acide choloïdique* (von χολη, Galle und εἶδος, Gestalt) wird erhalten, wenn man das Alkoholextract der Galle in 12 bis 15 Theilen Wasser auflöst und die Lösung 3 bis 4 Stunden lang mit einem Überschuss von Salzsäure kocht. Die Acide choloïdique fällt dann zu Boden, die Flüssigkeit, welche Kochsalz und Taurin aufgelöst enthält, wird abgegossen, die Säure einige Male in Wasser geschmolzen, pulverisirt und dann weiter mit Wasser ausgelaugt, um anhängende Salzsäure zu entfernen, bis das durchgehende Wasser nicht mehr auf Silbersalz reagirt. Dann wird sie in sehr wenig Alkohol aufgelöst, mit Äther geschüttelt, um Fett wegzunehmen, und im Wasserbade verdunstet.

Demarçay beschreibt sie als eine nicht flüchtige fette Säure, die bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest ist, und erst über + 100° schmilzt.

Sie ist gelb, geruchlos, schmeckt bitter, lässt sich leicht zu Pulver reiben, verwandelt sich in warmem Wasser in eine pflasterähnliche Masse, löst sich aber wenig darin auf. Sie löst sich leicht auch in schwächerem Alkohol und die Lösung röthet Lackmus. In Äther ist sie fast unlöslich. Sie verbindet sich mit Salzbasen, sättigt Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder in Flocken gefällt, die zusammenbacken. In Rücksicht ihrer Sättigungscapacität konnte er keine recht übereinstimmenden Resultate erhalten. Mit 3 Analysen wurde ihr Kohlenstoffgehalt zu 73,16, 73,30 und 73,52, und ihr Wasserstoffgehalt zu 9,48, 9,51 und 9,58 bestimmt. Die übrigen Bestandtheile wurden nicht untersucht. Durch eine andere Berechnung, nämlich nach der Zusammensetzung der Acide choleïque, von der 1 Atom Taurin abgezogen und der dann 4 Atome Wasser zugerechnet wurden, hält er es für wahrscheinlich, dass sie aus $C^{37} H^{60} O^{6}$ besteht.

Dumas hat hernach diesen Körper analysirt und gefunden:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	73,3	38	73,0
Wasserstoff . .	9,7	60	7,4
Sauerstoff . .	17,0	7	17,6

Ich habe diesen Körper hervorgebracht sowohl aus dem Alkoholextract der Galle als auch aus reinem Bilin.

Aus dem Alkoholextract der Galle wird das Resultat erhalten, was Demarçay angegeben hat, aber der Rückstand besteht aus 3 verschiedenen Körpern, nämlich aus Fellinsäure, welche die grösste Menge davon ausmacht, Cholinsäure

und einem dritten Körper, der sowohl in Alkohol und Äther, als auch in Alkali unlöslich ist. Von reinem Bilin erhält man durch Kochen mit Salzsäure und darauf folgendes Verdunsten im Wasserbade ein Harz und eine saure Flüssigkeit, nach deren Verdunstung Taurin und Salmiak krystallisirt zurückbleiben, die man darauf mit Alkohol scheiden kann. Das abgesetzte Harz enthält die 3 erwähnten Körper, von denen sich 2 in Alkohol lösen und der dritte ungelöst zurückbleibt.

3. *Taurin.* Demarçay erhielt das Taurin aus der sauren Flüssigkeit, aus der sich das Gallenharz abgesetzt hatte. Sie wurde im Wasserbade verdunstet bis der grösste Theil von Kochsalz sich daraus abgeschieden hatte. Dann wurde das Liquidum abgegossen, mit der 5 bis 6 fachen Gewichtsmenge Alkohols vermischt und 24 Stunden in Ruhe gelassen, während welcher Zeit sich das Taurin, welches in Alkohol sehr schwerlöslich ist, daraus in nadelförmigen Krystallen absetzte, von denen die saure Mutterlauge mit Alkohol abgewaschen wurde. Es wurde dann in Wasser wieder aufgelöst und umkrystallisirt.

Bei der Analyse fand er in 3 Versuchen 19,243, 19,713 und 19,767 Procent Kohlenstoff und 5,774, 5,66 und 5,588 Procent Wasserstoff. Der Stickstoffgehalt wurde aus den relativen Volumen von Kohlensäuregas und Stickgas bestimmt, und er fand in 3 Versuchen auf 1 Volumen Stickgas 3,86, 3,93 und 3,95 Vol. Kohlensäuregas, was er als 1 : 4 berechnet. Danach nimmt er die Formel $C^4H^{14}N^2O^{10}$ für das Taurin an, welche einen ganz ungewöhnlich grossen Gehalt an Sauerstoff für einen indifferenten Körper ausweist. Inzwi-

Digitized by Google

schen hat auch Dumas das Taurin analysirt und Demarçay's Formel bestätigt. Dumas fand:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	19,26	19,09	4	19,48
Wasserstoff . .	5,66	5,61	14	5,57
Stickstoff . . .	11,19	11,19	2	11,27
Sauerstoff . . .	63,89	64,11	10	63,68

Ich habe Demarçay's Bereitung des Taurins wiederholt und sie ist mir vollkommen geglückt. Die Quantität von Taurin, welche gebildet wird, ist nicht so unbedeutend.

4. *Cholsäure.* Man kocht Galle (vermuthlich ist darunter das Alkoholextract verstanden) mit einer gleichen Gewichtsmenge von Kalihydrat, aufgelöst in 2 Theilen oder in genau soviel Wasser, dass es sich aufgelöst erhält, weil die Bestandtheile der Galle sich aus einer zu starken Kalilauge abscheiden, und setzt während des Kochens von Zeit zu Zeit so viel Wasser hinzu, dass das, was sich abscheidet, wieder aufgelöst wird. Die ganze Masse, sagt er, verwandelt sich dabei allmälig in Cholsäure, die sich mit dem Alkali verbindet, und in Ammoniak, was weggeht, aber dies geht so langsam vor sich, dass ein mehrtägiges Kochen dazu erforderlich ist. Am Ende scheidet man die Kaliverbindung durch Concentrirung ab, giesst davon die Lauge ab, löst das braune Magma auf und fällt aus der Lösung die Cholsäure durch Essigsäure. Wird der Niederschlag pflasterähnlich, so muss man noch länger kochen, wovon man sich durch eine kleine davon genommene Probe überzeugt.

Ich versuchte eine concentrirte Lösung des Alkoholextracts der Galle mit kohlensaurem Kali

Digitized by Google

zu mischen, bis die Galle wieder abgeschieden wurde, goss darauf die Lauge ab, die wenigstens einen grossen Theil Kochsalz mitführte, aber nichts, was der Galle ihre Farbe giebt und was dann daraus mit Säuren ausgefällt werden konnte. Auf die abgeschiedene Masse goss ich eine Lösung von kohlensaurem Kali, verdünnt mit so viel Wasser, dass sich alles löste, und kochte die Lösung in einem Glaskolben über der Spirituslampe 3 bis 4 Stunden lang, wo die Flüssigkeit wieder so concentrirt geworden war, dass sich die Galle wieder abgeschieden hatte. Die Lauge wurde abgegossen und die Masse in Wasser gelöst, die Lösung verdünnt und mit Essigsäure in kleinem Überschuss vermischt, dann ein Paar Stunden stehen gelassen und nun filtrirt. Auf dem Filtrum blieb ein schneeweisser, saurer, in Wasser löslicher Körper zurück, der offenbar Demarçay's Cholsäure war, und welcher nach dem Trocknen eine zusammenhängende, glänzende Masse von feinen Krystallen bildete. Ich setzte den Versuch nicht weiter fort.

Demarçay hat die Cholsäure nicht analysirt, aber Dumas hat in der Hoffnung, durch vergleichende Resultate der Analysen die Metamorphose der Choleïnsäure aufzuklären, eine Analyse davon gemacht. Er fand die Cholsäure zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	68,5	42	68,8
Wasserstoff . .	9,7	72	9,6
Sauerstoff . . .	21,8	10	21,6.

Das Atomgewicht = 4663,84 wurde nicht durch die Sättigungscapacität controlirt. Dass aus diesen analytischen Resultaten kein wahrscheinliches Re-

Digitized by Google

sultat in Betreff des Verlaufs der Metamorphose geschöpft werden konnte, muss um so weniger Verwunderung erregen, da das Bilin, der Stoff welcher metamorphosirt wird, in Rücksicht seiner Existenz und Zusammensetzung noch unbekannt war, oder mit der Choleïnsäure für identisch gehalten wurde.

Was ich von meinen Versuchen angeführt habe, gehört zu einer Arbeit über die Galle, die ich noch nicht vollendet habe; ich hoffe sie indessen allmälig zu vollenden und dann darüber zu berichten. Was aus dieser Arbeit schon jetzt geschlossen werden kann, ist, dass der reichlichste Bestandtheil der Galle das Bilin ist, ein in Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen löslicher, nicht saurer, bitter schmeckender Körper. Aber es ist nicht der einzige bittere Bestandtheil. Was und welche die übrigen sind, kann ich noch nicht mit Bestimmtheit sagen, weil ihre Löslichkeit bei der Gegenwart von Bilin und die unaufhörlich fortschreitende Metamorphose des Bilins alle Verhältnisse so verwickeln, dass man nur schwer zu sicheren Resultaten gelangen kann.

Gallensteine und Cholesterinsäure.

Brandes *) hat die Gallensteine aus einer galleleeren Gallenblase eines an der Lungensucht verstorbenen Menschen analysirt. Diese Steine gaben 3,83 Procent in Wasser löslicher Bestandtheile, Thierstoffe und Salze aus der Galle. Äther liess dann 7,57 Procent Gallenfarbstoff ungelöst zurück, und Alkohol zog aus dem nach der Verdunstung des Äthers gebliebenen Rückstande 3,83

*) Brandes Archiv der Pharmac. XII. pag. 256.

Procent Gallenharz aus und liess 81,77 Procent Cholesterin zurück.

Aus diesem Cholesterin versuchte Brandes Cholesterinsäure hervorzubringen, dadurch, dass er es so oft mit neuen Portionen Salpetersäure kochte, als noch Fett auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. Das Product davon war eine harzähnliche Säure, die nicht eine der Eigenschaften besass, welche Pelletier und Caventou von dieser Säure angegeben haben. Inzwischen muss bemerkt werden, dass Brandes nicht dasselbe Verfahren, wie die französischen Chemiker, angewandt hat. Sie schreiben vor, das Cholesterin mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure zu kochen, so lange sich noch Stickoxydgas entwickelt, worauf die Säure aus der Lösung beim Erkalten anschiesst. Brandes kochte das Cholesterin mit 5 Mal erneuerter Salpetersäure, bis kein unzersetztes Cholesterin mehr übrig war. Pelletier's und Caventou's Versuche zeigen, was das erste Product der Metamorphose ist, die Versuche von Brandes dagegen das, was das letzte ist.

Cholesterin. Marchand *) hat das Cholesterin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,36	85,11	84,86	84,98	84,88	84,79	84,90	37	84,998
Wasserstoff	11,99	12,06	12,05	12,10	—	12,35	12,00	64	11,998
Sauerstoff	2,65	2,83	3,09	2,92	—	2,86	3,10	1	3,004.

Atomgewicht = 3328,552. Diese Analysen bestätigen die von Chevreul und Couërbe, und bestimmen durch ihre Anzahl die Zusammensetzung mit einiger Sicherheit.

*) Journ. für pract. Chemie XVI. pag. 37.

Digitized by Google

Über den sogenannten Leberthran sind neue Versuche angestellt worden. Die im vorigen Jahresberichte S. 640 angeführten Versuche von Marder sind von Bley und Brandes*) wiederholt worden, welche beide Jod darin fanden, wiewohl in sehr geringer Menge. Der Thran wird in Seife verwandelt und diese durch gelindes Brennen verkohlt, die Salze werden mit Wasser ausgezogen und auf einen Jodgehalt geprüft, der sich darin gering aber nicht zweideutig zeigt. Leberthran.

Die ungleiche Beschaffenheit des Harns von ein und derselben Person nach ungleichem Getränk und Nahrung, nach ungleicher Tageszeit, nach ungleich starker Hautausdünstung, nach Ungleichheiten in dem Krankheits-Zustande bei den Krankheiten u. s. w., giebt dem Arzt so viele und wesentliche Winke, die sowohl die Veränderungen in der Beschaffenheit des Zustandes betreffen, als auch auf die Hülfsmittel, welche ergriffen werden müssen, hinweisen, dass man es bedauern muss, dass practische Ärzte sie so wenig benutzen. Die Ursache davon liegt wohl grossentheils darin, dass die Untersuchung des Harns mehr Zeit kostet, als man glaubt darauf verwenden zu können, und zur richtigen Beurtheilung mehr Kenntniss in der Thierchemie verlangt, als man bis jetzt bei der Erlernung der Heilkunst sich zu verschaffen für nöthig gehalten hat. Es ist inzwischen klar, dass dieses Verhältniss geändert werden muss. Um ein solches leichteres Studium des Harns in Krankheiten einzuleiten, hat Bostock**) eine allge- Harn.

---

*) Archiv der Pharmac. XIII. pag. 156.

**) Johnsons Med. Chir. Review. Oct. 1838. pag. 383.

meine Formel für diese Beobachtungen vorgeschlagen, durch deren Anwendung Zeit erspart und eine bestimmte Methode für Vergleichungen gefunden werden soll, die der Arzt machen könnte, ohne dazu grössere chemische Erfahrungen zu bedürfen. Wiewohl dieser Gegenstand mehr der ausübenden Heilkunde angehört, als der eigentlichen Thierchemie, so werde ich doch, um darauf aufmerksam zu machen, einen Auszug aus seinem Beobachtungs-Journal mittheilen, der gekannt und nachgeahmt zu werden verdient. (S. die Tabelle p. 687.)

In Betreff der Art, den Grad der sauren Beschaffenheit zu bestimmen, als auch in Rücksicht auf die Schlüsse, welche aus dem beobachteten Verhalten gezogen werden können, verweise ich auf die Abhandlung.

Rayer*) theilt den Harn von krankhafter Beschaffenheit in folgende Arten ein: 1) *Chylöser Harn*, enthält ausgesickerte Lymphe mit ihren Bestandtheilen, Fibrin, Albumin, Fettkügelchen, u. s. w. Das Fibrin coagulirt daraus nach dem Lassen und oft schon in der Blase. Man erinnert sich, dass A. Marcet einen Blasenstein aus Fibrin gefunden hat. 2) *Albumin- und fetthaltiger Harn*; unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch die Abwesenheit von Fibrin. Kommt vor in der Bright'schen Nierenkrankheit, u. s. w., und als Symptom in verschiedenen anderen acuten und chronischen Krankheiten. 3) *Fetthaltiger Harn*, enthält eine Menge von Fettkügelchen, aber er ist sonst gesund. 4) *Milchiger Harn*, scheint wirkliche Milchkügelchen zu enthalten und

*) Pharmac. Centralblatt 1838. pag. 632.

Zu beobachten.	Gesund.	Hüftweh mit Drang zum Uriniren.	Gichtsymptome, Schmerz in einem Fuss.	2 Tage darauf, keine Gicht mehr.	Hüftweh, reichlicher Schweiss.	Gichtsymptome, vermehrte Harnabsonderung.
Zeit	Nachts.	Nachts.	Nachts.	Nachts.	2 Uhr Nachmitt.	Nachts.
Menge	10 Unzen.	20 Unzen.	14 Unzen.	12 Unzen.	4 Unzen.	14 Unzen.
Klarheit	Klar.	Durchsichtig.	Schwach trübe.	Ganz klar.	Klar.	Trübe.
Farbe	Blass citronengelb.	Blass citronengelb.	Gelb.	Bräunlich.	Hell.	Bräunlich.
Geruch	Urinös.	Fade.	Natürlich.	Stark.	Stark.	Stark unangenehm.
Specifisches Gewicht	1,014	1,0114	1,0066	1,015	1,007	1,018
Grad der sauren Beschaffenheit	6°	4°	4°	4°, nach 8 Tagen 12°	3°	6°, nach 9 Tagen 9°.
Rückstand nach der Verdunstung	5,05	4,46.	2,12	6,3	2,35	5,65
Löslich in Alkohol	2,6	2,6	—	4,86	1,1	4,5
Wirkung der Erhitzung	0	Geringer Niederschlag..	0	0	0	0
Reaction von Sublimat	Trübe beim Erhitzen; fallt 2,1 Gr. auf die Unze.	Fällung in der Wärme, 1,8 Gr. auf die Unze.	Dichte Flocken in der Wärme, 1,35 Gr. auf die Unze.	Braune Fällung in der Wärme, 3,1 Gr. auf die Unze.	Leichte Flocken in der Wärme, 0,8 Gr. auf die Unze.	Starke Fällung in der Wärme, 1,892 Gr. auf die Unze.
Niederschlag mit Ammoniak	0,5 Gr. auf d. U.	0,8 Gr.	0,2 Gr.	1,9 Gr.	0,2 Gr.	0,8 Gr.
Niederschlag mit oxalsaurem Ammoniak	0,3 Gr. auf d. U.	0,35 Gr.	0,05 Gr.	0,45 Gr.	0,5 Gr.	0,3 Gr.
Freiwillige Veränderungen im Harn	Nach 2 Tagen eine leichte Wolke. Nach 6 Tagen weniger sauer, etwas trübe.	Wird allmälig trübe und setzt eine weisse Kruste ab. Nach 6 Tagen weniger sauer.	Nach 2 Tagen undurchsichtig, nach 4 Tagen Niederschlag, alkalische Reaction.	Nach 2 Tagen ganz trübe, hellbrauner Niederschlag, stark saure Reaction.	Nach 4 Tagen schwach trübe, weisser Absatz, weniger sauer.	Nach 4 Tagen ein Niederschlag v. einer theils weissen, theils purpurfarbenen Substanz, dem Gewicht nach 1,592 Gr. Wird klar beim Filtriren.

setzt Rahm ab, wobei er sich klärt. Hierzu dürfte jedoch mit Recht noch eine Menge von anderen, ähnlich characterisirten Arten gerechnet werden können.

Cap und Henry *) haben einen viscösen Harn analysirt. Das Liquidum selbst war von natürlicher Beschaffenheit, es setzte einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde ab, und enthielt eine weisse schleimige Substanz aufgeschlämmt, die die Ursache der viscösen Beschaffenheit war. Sie war weiss, konnte in Fäden gezogen werden. Sie wurde auf einem Filtrum gesammelt. Die Versuche liessen es unentschieden, ob sie Fibrin, Albumin oder Schleim war, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, dass sie von einer unnatürlichen Menge eines krankhaften Schleims von der Schleimhaut der Harnblase, mit dem ihre Eigenschaften auch recht gut übereinstimmen, ausgemacht wurde.

Harnstoff a) in der Nierensubstanz.

Bei der Untersuchung einer Pferdeniere versuchte ich vergebens, eine Spur von Harnstoff daraus zu erhalten. Hierdurch veranlasst vermuthete Lecanu **), dass dies in der Schwierigkeit, diese Substanz darzustellen, seinen Grund habe, da sie nothwendig in diesem Organ enthalten sein müsse. Er hatte Gelegenheit, zu seinen Versuchen eine Niere von einer, in Folge eines Falls gestorbenen Frau anzuwenden. Die Niere wurde zerhackt und im Mörser mit Wasser gerieben. Das Liquidum wurde abgeschieden, mit Alkohol coagulirt, filtrirt und zur Syrupdicke verdunstet.

---

*) Journ. de Pharmac. XXIV. pag. 261.

**) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 498.

Digitized by Google

Dieser Syrup wurde mit concentrirtem Alkohol behandelt, der nach dessen Abdestillirung bleibende Rückstand mit der dreifachen Volummenge Salpetersäure, die durch vorhergehendes Kochen von salpetriger Säure befreit worden war, übergossen, damit wohl umgeschüttelt und in Eiswasser gestellt. Es setzte sich eine körnig krystallinische Masse ab, die, auf Löschpapier abgetropft und in Wasser gelöst, auf Zumischung von Salpetersäure regelmässig in Blättern angeschossenen salpetersauren Harnstoff absetzte.

b) im Blute.

Marchand*) hat neue Versuche angestellt um darzulegen, dass sich nach der Unterbindung der Nieren (nicht nach deren Wegschneidung, wodurch das Thier unnöthiger Weise gequält wird) Harnstoff im Blute befindet. 10 Tage nach der Unterbindung zapfte er einem Hunde das Blut ab, von dem ungefähr 3 Pfund erhalten wurden, die bei einer ähnlichen Behandlung, wie die eben angeführte der Flüssigkeit der Nieren, 4,88 Grammen salpetersauren Harnstoff gaben. Marchand hat sich die Frage vorgelegt, ob der Harnstoff aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Bluts gebildet werde, oder ob er nur eine Abscheidung von den stickstoffhaltigen Stoffen sei, die mit der Nahrung hineingekommen sind und für ihre Processe nicht dienen können. Um darüber zu einer Entscheidung zu kommen, wählte er einen grösseren etwas mageren Hund, fütterte ihn anfänglich reichlich mit Milch und untersuchte seinen Harn. Dieser gab in den ersten 5 Tagen 2,6 Procent Harnstoff. Nach noch 5 Tagen erhielt er davon 3 Pro-

*) Journ. für pract. Chemie XIV. pag. 490.

Digitized by Google

cent und nun vermehrte er sich nicht mehr. Jetzt wurde das Futter des Hundes geändert und er erhielt nichts anders, als reinen Candiszucker und destillirtes Wasser. Er verzehrte täglich 10 Unzen Zucker und er befand sich dabei im Anfange vollkommen wohl. Nach 6 Tagen enthielt der Harn 2,8, 5 Tage darauf 2,4 und nach noch 5 Tagen 1,8 Procent Harnstoff. Nun waren 20 Tage verflossen und der Hund war höchst abgemagert und kraftlos. Aber er erlangte durch Fleischbrühe und Milch wieder Kräfte und Fleisch, so dass der Harn nach 14 Tagen 3,5 Procent Harnstoff enthielt. Da die Harnabsonderung während dieses Versuchs fortwährend Harnstoff enthielt, ungeachtet der zunehmenden Abmagerung und des Verlustes der Kräfte, während der Hund nichts anderes als stickstofffreie Nahrung erhielt, so erweist sich daraus, dass die Bildung des Harnstoffs auf Kosten der Bestandtheile des Bluts geschieht, die, wenn sie nicht ersetzt werden, allmälig dadurch verloren gehen, wodurch das Thier abgemagert und entkräftet wird.

Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren.

Cap und Henry *) haben gefunden, dass der Harnstoff im Harn nicht im freien, sondern im gebundenen Zustande vorkommt, und zwar hauptsächlich als milchsaurer Harnstoff. Als das zur Honigdicke abgedunstete Alkoholextract des Harns in Wasser aufgelöst, die freie Säure darin mit Zinkoxyd gesättigt und die eingetrocknete Masse hernach mit wasserfreiem Alkohol behandelt wurde, setzte sich bei dessen Verdunstung milchsaurer Harnstoff in Krystallen ab, aus denen sowohl die

*) Comptes Rendus, 1 Sem. 1838. pag. 336.

Digitized by Google

Milchsäure als auch der Harnstoff abgeschieden werden konnten. — Der Umstand, dass der Harnstoff in dem Harn mit einer Säure verbunden vorkommt, ist die Ursache, weshalb er bei der Analyse nur durch Beihülfe von einer Basis, die ihn in Freiheit setzt, oder durch Salpetersäure, welche damit eine in freier Säure schwerlösliche Verbindung bildet, zum Vorschein kommt. In einer spätern Arbeit**) haben sie gezeigt, dass der Harnstoff in dem Harn von Pferden und Kühen mit Hippursäure, und in dem Koth von Vögeln und Schlangen mit Harnsäure verbunden ist. Man sättigt den Harn vollständig mit Barytwasser oder extrahirt den Koth mit Barytwasser, fällt den Überschuss von Baryt mit Kohlensäure, verdunstet die Flüssigkeit bis zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, verdunstet diese Lösung bis zur Verflüchtigung des Alkohols und löst den Rückstand in wenig Salpetersäure, worauf sich salpetersaurer Harnstoff absetzt.

Man kann die Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren auf mehrfache Weise hervorbringen, entweder dadurch, dass man die Säure und den Harnstoff direct in gehörigem Verhältniss verbindet, und die Lösung in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure abdunstet, oder durch doppelte Zersetzung, wobei man oxalsauren Harnstoff und Kalksalze anwendet. Vielleicht kann man auch dadurch, dass man salpetersauren Harnstoff und Bleisalze vermischt, eintrocknet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, denselben Zweck erreichen.

---

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 133.

Digitized by Google

Cap und Henry haben schwefelsauren, milchsauren und hippursauren Harnstoff dargestellt, aber diese Verbindungen nur oberflächlich beschrieben.

Der *schwefelsaure Harnstoff* wird aus oxalsaurem Harnstoff erhalten, indem man diesen, in seiner doppelten Gewichtsmenge Wassers aufgelöst, mit frisch gefällter und ausgewaschener schwefelsaurer Kalkerde digerirt, bis die Zersezzung vor sich gegangen ist. Dann mischt man Alkohol hinzu, filtrirt die Lösung und verdunstet, wobei die Verbindung in Körnern oder Nadeln anschiesst.

Der *milchsaure Harnstoff* wird erhalten, wenn man eine Lösung von oxalsaurem Harnstoff tropfenweise mit einer Lösung von milchsaurem Kalk vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dann wird die Lösung filtrirt und in einer Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdunstet. Das Salz schiesst in farblosen, langen, sechsseitigen Prismen an, die einen salpeterartigen, kühlenden Geschmack besitzen. Sie zerfliessen in der Luft, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nur unbedeutend in Äther. Sie führen an, dass die Krystalle beim gelinden Erhitzen schmelzen und sich unverändert verflüchtigen; aber sie scheinen nicht untersucht zu haben, ob man unverändert sublimirten milchsauren Harnstoff erhält. In stärkerer Hitze werden sie mit Zurücklassung von Kohle zersetzt.

Sie behaupten, dass sich während des Verdunstens des Harns der milchsaure Harnstoff verflüchtige, und gründen diese Behauptung auf folgenden Versuch. Ein Kilogramm frischer Harn wurde bis zur Dicke eines klaren dünnen Syrups abge-

Digitized by Google

dunstet und dann die Salze daraus absetzen gelassen. Hierauf wurde das Liquidum abgegossen, mit kohlensaurer Kalkerde digerirt, um alle freie Säure zu sättigen, dann filtrirt und verdunstet, bis eine salzartige Substanz sich abzusetzen anfing. Die rückständige Masse wurde mit einem Gemisch von 2 Theilen Alkohol von 0,833 und 1 Thl. Äther geschüttelt, und dieses 3 Tage lang oft wiederholt. Die spirituöse Flüssigkeit wurde nun abgegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei 18 Grammen milchsauren Harnstoffs in gelblichen prismatischen Nadeln zurückblieben, die nur 9 Gr. Harnstoff entsprechen. Aber der Harn enthält 27 bis 30 Grammen Harnstoff in 1 Kilogramm. Daher glauben sie, dass sich der übrige während der Verdunstung verflüchtigt habe. Aber sie vergessen dabei, dass Alkohol und Äther aus einer Wasserlösung niemals mehr als eine gewisse Quantität von einem im Wasser löslichen Salz ausziehen können, und davon um so weniger, je leichtlöslicher das Salz im Wasser ist. Wenn der milchsaure Harnstoff während der Verdunstung des Harns flüchtig wäre, so würde man niemals daraus den Gehalt davon bis zu 2,7 und 3 Procent erhalten können, weil die Verdunstung allen seinen Abscheidungsmethoden vorangehen muss.

Den *hippursauren Harnstoff* stellten sie aus Kuh- oder Pferde-Harn dar, indem sie ihn bis zu einer Masse von Mus-Consistenz verdunsteten, die sie mit Alkohol vermischten, schüttelten und von dem Gefällten wieder abfiltrirten. Der Alkohol liess beim Verdunsten in gelinder Wärme eine musähnliche Masse zurück, die ausgepresst wurde.

Digitized by Google

Das Feste wurde in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit thierischer Kohle entfärbt, filtrirt und verdunstet, wobei der hippursaure Harnstoff in feinen Nadeln zurückblieb.

In Rücksicht auf die leichteste Methode, den Harnstoff aus dem Harn rein zu erhalten, empfehlen sie, man solle den bis zur dünnen Syrupsdicke abgedunsteten Harn nicht erkalten lassen, bevor man ihn mit Salpetersäure, die durch Kochen vorher von salpetriger Säure befreit sein muss, vermischt, sondern man soll ihn noch warm damit vermischen. Es entsteht dabei wohl eine Reaction, aber der salpetersaure Harnstoff, welcher dann auskrystallisirt, ist rein und farblos, und er wird auch nicht in bemerkenswerther geringerer Quantität erhalten. Das salpetersaure Salz gibt dann, nach dem Umkrystallisiren, mit kohlensaurem Kali und Alkohol reinen Harnstoff.

Zusammensetzung der Salze des Harnstoffs.

Regnault *) hat gezeigt, dass sowohl der oxalsaure als auch der salpetersaure Harnstoff 1 Atom Wasser aufnimmt, welches bei + 110° daraus nicht entfernt werden kann. Der oxalsaure Harnstoff gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 23,11 Procent Kohlenstoff und 4,79 Procent Wasserstoff, was genau 1 Atom Harnstoff, 1 At. Oxalsäure und 1 At. Wasser entspricht. Ohne Wasser würde er nur 4,13 Wasserstoff und 25,26 Kohlenstoff geben. Das salpetersaure Salz gab 10,04 Kohlenstoff, 4,09 Wasserstoff und 34,29 Stickstoff, was auch wohl mit 1 Atom Wasser übereinstimmt, ohne welches das Salz 10,67 Kohlenstoff, 3,48 Wasserstoff und 37,03 Stickstoff geben

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXVIII. p. 154.

Digitized by Google

müsste. Hierdurch sucht Regnault diese Salze in dieselbe Kategorie, wie die vegetabilischen Salzbasen, zu stellen.

Nachdem wir nun gesehen haben, dass sich der Harnstoff wahrscheinlich mit allen Säuren verbindet, bleibt noch übrig, ihn mit Salzsäure zu verbinden, indem man den oxalsauren Harnstoff durch Chlorcalcium zersetzt und die Verbindung analysirt, die wahrscheinlich kein Wasser enthält, sondern an dessen Stelle 2 Atome Wasserstoff mehr, als der freie Harnstoff. Da dieser Körper mit seinen 2 Atomen Sauerstoff nicht mehr als 1 Atom Säure sättigt, wodurch er sich von den Sauerstoffbasen unterscheidet, so gibt dies Veranlassung zu vermuthen, dass er kein einfaches organisches Oxyd ist, sondern zusammengesetzt ist aus:

1 Atom eines ternären Oxyds	$= 2C + 2H + 2N + 2O$
1 Doppelatom Ammoniak . .	$6H + 2N$
1 Atom Harnstoff	$= 2C + 8H + 4N + 2O$,

wodurch alle Anomalien auf eine einfache Weise erklärt werden. Bekanntlich hat Wöhler gefunden, dass eine Auflösung von cyansaurem Ammoniumoxyd beim Abdunsten in Harnstoff verwandelt wird, der damit vollkommen isomerisch ist. Auch ist es bekannt, dass wasserhaltige Cyansäure wenige Grade über 0^{0} freiwillig in einen Körper übergeht, der aus einer gleichen Anzahl von Atomen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff besteht.

Harnsäure.

Fritzsche*) hat eine Verbindung der Harnsäure mit Schwefelsäure dargestellt. Sie wird

*) Journ. für pract. Chemie XIV, pag. 243.

erhalten, wenn man die Harnsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure auflöst, die klare Lösung abgiesst und erkalten lässt, wobei die Verbindung in grossen farblosen Krystallen anschiesst. Die Verbindung beruht auf sehr schwachen Verwandtschaften, sie wird feucht in der Luft und dabei trennen sich die Bestandtheile wieder, die Schwefelsäure löst sich in dem Wasser und die Harnsäure bleibt ungelöst. Sie schmilzt bei $+70^{0}$ und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei $+150^{0}$ fängt sie an zersetzt zu werden. Wasser löst Schwefelsäure daraus auf und lässt die Harnsäure ungelöst zurück. Sie besteht aus $C^5H^4N^4O^3 + 4\dddot{S} + 4\dot{H}$, oder aus 1 Atom wasserfreier Harnsäure und 4 Atomen wasserhaltiger Schwefelsäure. Fritzsche empfiehlt die Hervorbringung dieser Verbindung zur Darstellung einer vollkommen reinen Harnsäure. Man löst z. B. den Schlangenkoth in warmer Schwefelsäure. Die Verbindung schiesst, auch wenn die Säure sich dabei braun färbte, farblos an. Man braucht nicht einmal die Krystallisation abzuwarten, wie schon Döbereiner gezeigt hat; man mischt zu der klaren Lösung Wasser in kleinen Portionen, wobei die Harnsäure blendend weiss in feinen schweren krystallinischen Blättchen niederfällt. Auf neuem Zusatz von Wasser fällt noch mehr Harnsäure nieder. Die Harnsäure wird abfiltrirt und wohl abtropfen gelassen, bevor man Wasser zum Abwaschen darauf giesst, weil die saure Flüssigkeit, aus der die Harnsäure sich abgesetzt hat, andere Thierstoffe aufgelöst enthält, welche bei stärkerer Verdünnung daraus niederfallen. Verdünnt man daher die Auflösung

Digitized by Google

sogleich mit vielem Wasser, so fallen auch diese nieder und man erhält eine gefärbte unreine Harnsäure.

Purpursäure.

Fritzsche*) hat in einer kurzen Angabe angezeigt, dass das Murexid (**Prout's** purpursaures Ammoniak), wie ich es im vorigen Jahresberichte S. 619, wahrscheinlich zu machen gesucht habe, ein Salz von einer eignen Säure sei, die wohl auf andere Basen übertragen, aber nicht durch andere Säuren im wasserhaltigen Zustande abgeschieden werden könne. **Fritzsche** hat sie auf andere Basen, z. B. auf Silberoxyd übertragen. Für das Ammoniaksalz giebt er die Formel $\dot{N}H^4 + C^{16}H^8N^{10}O^{10}$, und für das Silbersalz $\dot{A}g + C^{16}H^8N^{10}O^{10} + \dot{H}$. Diese Atomenzahlen unterscheiden sich wesentlich von den von **Liebig** und **Wöhler** im vorigen Jahresbericht angegebenen, was **Fritzsche** dem Umstande zuschreibt, dass deren Analyse vom Murexid etwas über 3 Procent Stickstoff mehr angebe, als er gefunden habe.

Folgende sind die hauptsächlichen Einzelheiten von **Fritzsche's** Angaben. Das purpursaure Ammoniak wird am sichersten auf die Weise hervorgebracht, dass man eine concentrirte und erhitzte Lösung von Alloxan tropfenweise mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis sie einen schwachen Geruch nach Ammoniak erhalten hat. Das Salz fängt schon während des Zusetzens an niederzufallen und beim Erkalten setzt sich noch mehr davon ab. Der Niederschlag wird mit reinem kalten Wasser gewaschen, bis dies mit reiner Purpurfarbe durchgeht.

*) Bullet. des Sc. de St. Petersb. Nr. 107.

Digitized by Google

Das *Ammoniaksalz* schiesst aus einer Lösung in Wasser in Krystallen an, die 6 Procent oder 2 Atome Krystallwasser enthalten, welche sie beim Trocknen leicht verlieren. Das bis zu + 100° erhitzte Salz ist wasserfrei. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1.	2.	3.	Atome	Berechnet	Liebig und Wöhler. Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	34,78	34,43	35,52	16	35,10	12	34,033
Wasserstoff . .	2,82	2,84	2,83	16	2,86	12	3,000
Stickstoff . . .	30,70	30,89		12	30,48	10	32,813
Sauerstoff . .	31,70	31,84		11	31,56	8	30,094.

Ich habe zur Vergleichung Liebig's und Wöhler's Formel und Analyse dabei gesetzt. Der Unterschied liegt hauptsächlich in dem Stickstoffgehalt. Der Kohlenstoffgehalt weicht jedoch davon nach Fritzsche's Versuchen um $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Procent ab $= \dot{N}H^4 + C^{16}H^8N^{10}O^{10}$.

Eine Lösung von purpursaurem Ammoniak in Wasser giebt beim Versetzen mit Säuren Murexan; wird es aber in trockner Gestalt mit Säuren behandelt, die nicht mehr verdünnt sind, so löst es sich mit gelblicher Farbe auf, und aus der Lösung schiessen beim freiwilligen Verdunsten grosse Krystalle an, die wie wasserfreies Alloxan aussehen. Salzsäure scheint bei einer ähnlichen Behandlung Krystalle hervorzubringen, welche wie Alloxantin aussehen, die es aber nicht sind, sondern milchig werden und in Wasser zerfallen. Diese Metamorphosen verdienen besser studirt zu werden.

Das *purpursaure Kali* wird am besten erhalten wenn man eine gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes in eine Lösung von salpetersaurem Kali, worin das Kalisalz fast unauflöslich ist, tropft,

Digitized by Google

das Salz dann mit einer kochendheissen Salpeterlösung wäscht, in reinem Wasser löst und umkrystallisirt. Man erhält es in ziemlich grossen Krystallen, die denen des Ammoniaksalzes ähnlich sind, aber sie sind dunkler gefärbt. Es enthält 2 Atome Krystallwasser, von denen 1 bei $+100^0$ weggeht, das andere aber erst bei einer viel höheren Temperatur. Das bei $+300^0$ getrocknete Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	31,22	16	32,33
Wasserstoff . .	1,33	8	1,33
Stickstoff . . .	24,05	10	23,62
Sauerstoff . . .	27,92	10	26,99
Kali	15,48	1	15,73.

Der Kohlenstoffgehalt weicht hier um 1,11 Procent von der Rechnung ab, was durchaus zu viel ist.

Das *Barytsalz* fällt aus der Auflösung des Ammoniaksalzes durch Chlorbarium nieder, in Gestalt eines dunklen schwarzgrünen Krystallpulvers, welches beim Zerreiben dunkel purpurroth wird, und sich gerade in so viel Wasser löst, dass dieses davon eine Purpurfarbe erhält. Wird diese Lösung mit Barytwasser vermischt, so fällt ein violettes, flockiges, basisches Salz nieder. Das Salz enthält 5 Atome Krystallwasser, von denen 4 bei 100^0 weggehen. Das so getrocknete Salz enthält 22 Procent Baryterde und besteht aus $\dot{B}a + C^{16}H^8N^{10}O^{10} + \dot{H}$.

Das *Silberoxydsalz* wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch eine schwach saure Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch und schimmert ins Braune und Grüne. Es enthält 4 Atome Krystallwasser, wovon 1 bei $+130^0$ zurückbleibt.

Digitized by Google

Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden 1.	2.	3.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	25,67	25,84	25,74	16	25,89
Wasserstoff . .	1,32	1,30	1,31	10	1,32
Stickstoff . . .	19,01	18,80	19,27	10	18,75
Sauerstoff . . .	23,23	23,37	22,93	11	23,30
Silberoxyd . .	30,77	30,69	30,75	1	30,74

Diese Analysen stimmen sowohl unter sich, als auch mit der Rechnung und weisen $\dot{A}g + C^{16}H^{8}N^{10}O^{10} + \dot{H}$ aus.

Hieraus folgt also, dass die wasserfreie Purpursäure besteht aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	16	38,725
Wasserstoff . .	8	2,581
Stickstoff . . .	10	28,029
Sauerstoff . . .	10	31,665.

Wenn das Silbersalz, womit das Ammoniaksalz gefällt wird, neutral ist, so wird ein flockiger violetter Niederschlag erhalten, der ein basisches Salz sein soll, das beim Trocknen zusammenbackt mit glänzender Oberfläche, wie Gummi. Am leichtesten wird dieser Niederschlag erhalten, wenn in dem Ammoniaksalz das Ammoniak vorwaltet.

Das *Bleisalz* wird nicht gefällt, sondern es scheint löslich zu sein. Der Niederschlag, der nach einer Weile durch Bleizucker abgeschieden wird, ist hell purpurfarben, locker und krystallinisch, aber er enthält zugleich essigsaures Bleioxyd. Mit Salpetersäure giebt dieser Niederschlag ein dunkel purpurfarbenes krystallinisches Pulver, welches vielleicht das neutrale Salz sein kann.

Digitized by Google

Pelouze *) hat darzulegen gesucht, dass in der Harnbenzoësäure (Liebig's Hippursäure) der saure Körper Ameisensäure ist, darin verbunden mit 1 Atom Bittermandelöl und 1 Atom Blausäure, auf folgende Weise: Harnbenzoësäure. Ansichten von ihrer Zusammensetzung.

1 Doppelatom Blausäure	=	2C +	2H +	2N	
1 Atom Bittermandelöl	=	14C +	12H		+ 2O
1 Atom Ameisensäure .	=	2C +	2H		+ 3O
1 Atom Hippursäure . .	=	18C +	16H +	2N +	5O.

Nach den im Jahresberichte 1836 S. 461 mitgetheilten Analysen von dieser Säure enthält sie 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff mehr, als in dieser Übersicht. Aber dies kann dem Umstande beigemessen werden, dass die analysirte Säure wasserhaltig war, d. h. dass sie 1 Atom basisches Wasser enthielt. Pelouze führt zur Bestätigung dieser Ansicht die Zusammensetzung der Mandelsäure aus Bittermandelöl und Ameisensäure (Jahresb. 1838 S. 254) an. Dass die sogenannte Hippursäure eine Zusammensetzung von analoger Art haben könne, ist allerdings wahrscheinlich; dass aber die nun angeführte die richtige sei, ist nicht eben so sicher. Im Jahresberichte 1836 am a. O. zeigte ich, dass sie aus 1 Atom Benzoësäure und einem stickstoffhaltigen organischen Oxyd bestehen könne. Bei der Metamorphose giebt die Säure sowohl Ameisensäure als auch Benzoësäure, was davon aber Educt oder Product ist, ist unmöglich zu entscheiden.

Wird die Hippursäure mit verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in der Wärme behandelt, so entwickelt sich Kohlensäuregas in

*) Annal. der Pharmac. XXVI. pag. 60.

Menge, und aus der kochendheiss filtrirten Lösung schiesst reine Benzoësäure an, während schwefelsaures Ammoniak in der Lösung zurück bleibt. Pelouze nimmt an, dass die Ameisensäure dabei zersetzt werde in Wasser und Kohlensäure, deren Entstehung sowohl auf der Zersetzung der Ameisensäure als auch auf der der Blausäure beruhe. Inzwischen ist es eine Methode zur Hervorbringung der Ameisensäure, dass man organische Stoffe, z. B. Zucker, Stärke, Alkohol u. s. w., mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, indem dabei Ameisensäure gebildet wird, die mit den Wasser übergeht. Es will scheinen, als dürfe sie bei dieser Gelegenheit nicht zersetzt werden, wenigstens nicht mehr als bis zu einem Theil, wenn sie einen Bestandtheil der Hippursäure ausmachte.

Pelouze hält es für eine der wohlfeilsten Bereitungs-Methoden der reinen Benzoësäure, aus Pferdeharn Hippursäure darzustellen und diese kochend mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zu behandeln.

Wie schwer es in der organischen Chemie hält zu entscheiden, aus welchen Oxyden eine solche complexe Verbindung zusammengesetzt ist, wenn man durch Producte der Metamorphose zu dem Resultat kommen muss, zeigt eine dritte sehr interessante Hypothese, die von Fehling*) aufgestellt worden ist. Er hielt es für unwahrscheinlich, dass die Blausäure in der von Pelouze aufgestellten Formel ihr Vermögen verloren habe, eine Basis zu sättigen, da dies nicht mit dem blausäurehaltigen Bittermandelöl der Fall ist. Er

*) Annal. der Pharmac. XXVIII. pag. 48.

Digitized by Google

kochte daher eine Lösung dieser Säure mit braunem Bleisuperoxyd und fand, dass dabei Benzamid und hippursaures Bleioxyd erhalten werden, welches beim Erkalten der gekochten Lösung anfangs in voluminösen Krystallen anschoss, die aber dann zusammenfielen und körnig wurden. Als hieraus die Hippursäure abgeschieden und aufs Neue mit Bleisuperoxyd gekocht wurde, konnte der ganze Gehalt an dieser Säure in Benzamid, Kohlensäure und Wasser verwandelt werden. Das Benzamid konnte nicht nur an seinen äusseren Eigenschaften erkannt werden, sondern es wurde auch durch 3 wohl übereinstimmende Verbrennungsanalysen bestimmt, die alle in völliger Übereinstimmung mit seiner Zusammensetzung $= C^{14}H^{14}N^{2}O^{2}$ ausfielen. Hieraus zog er den Schluss, dass das Bleisuperoxyd die Bestandtheile des eigentlich sauren Körpers dieser Säure in Kohlensäure und Wasser verwandle. Denn

von 1 Atom Hippursäure $= 18C + 16H + 2N + 5O$

wird 1 Atom Benzamid

abgezogen . . . . . . $= 14C + 14H + 2N + 2O$,

übrig bleibt . . $= 4C + 2H \qquad + 3O$,

nach welcher Formel die Maleïnsäure, Paramaleïnsäure, Fumarsäure und Aconitsäure zusammengesetzt sind. Wir haben hier also eine dritte Ansicht, von der mit Sicherheit nicht mehr gesagt werden kann, als dass auch sie zu der Zusammensetzung der Hippursäure passt. Aber ob das Benzamid ein Product oder ein Educt ist, wissen wir nicht. Fragen wir, was das Benzamid ist, so müssen wir diese Frage nur mit Wahrscheinlichkeiten beantworten. Es kann sein $C^{14}H^{10}O^{2} + NH^{2}$ oder $(C^{14}H^{10} + 3NH^{2}) + 2C^{14}H^{10}O^{3}$

Digitized by Google

oder ganz einfach $C^{14}H^{14}N^2 + 2O$, d. h. das Oxyd von einem ternären Radical, von welchen Ansichten die letztere am besten zu der hier gegebenen Vorstellung von der Zusammensetzung der Hippursäure passt. Es kann das Oxyd von einem solchen Radical sein in Verbindung mit der Säure, und in Statu nascenti sich nach einer der beiden vorhergehenden Formeln umsetzen, mit einem Wort, es hat kein Ende mit den Unsicherheiten. Wir können weiter nichts thun, als alle Wahrscheinlichkeiten aufstellen, ohne eine davon zu wählen.

Betrachten wir die Benzoësäure als bereits fertig gebildet in der Hippursäure, so würde diese bestehen aus:

1 Atom Benzoësäure .	= 14C	+ 10H		+ 3O	
1 Atom eines anderen Körpers	= 4C	+ 6H	+ 2N	+ 2O	
1 Atom Hippursäure .	= 18C	+ 16H	+ 2N	+ 5O,	

aber dann kann man die Metamorphose nicht verstehen, welche das Bleisuperoxyd bewirkt, da sie nicht wohl in einer Reduction der Benzoësäure bestehen kann. Diese Ansicht kann also als widerlegt betrachtet werden. Endlich so kann es auch der Fall sein, dass wir uns gänzlich in der Vermuthung irren, dass die Hippursäure eine so complexe Zusammensetzung habe. Sie kann ganz einfach aus $2C^9H^8N + 5O$, oder, wie so manche andere Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff, aus 2 At. Radical und 5 Atomen Sauerstoff bestehen. Zur Vermuthung ihrer complexen Zusammensetzung haben wir keinen anderen Grund, als ihre leichte Verwandlung in Benzoësäure, und wenn es durch Fehling's Versuche als richtig angenommen

werden kann, dass die Benzoësäure sich darin nicht fertig gebildet findet, so kann die Vermuthung, dass sie eine complexe Zusammensetzung habe, gegenwärtig ohne triftige Gründe sein und ganz bei Seite gesetzt werden, bis sie gültig bewiesen werden kann. Dass die Hippursäure, auf verschiedene Weise metamorphosirt, ungleiche neue Producte liefert, ist etwas, was fast bei allen organischen Oxyden stattfindet.

Fehling und Erdmann *) haben gezeigt, dass die Hippursäure bei der von Liebig zu ihrer Reinigung vorgeschriebenen Behandlung mit Salzsäure und Chlorkalk, die nach Dumas (Jahresbericht 1836 S. 462) eine theilweise Zerstörung der Säure veranlassen soll, nicht zersetzt wird. Erdmann hat auch gezeigt, was schon Dumas anführte, dass man aus dem Pferdeharn nach der von Fourcroy angegebenen Methode oft nur Benzoësäure erhalte. Liebig hat dieselbe Erfahrung gemacht und glaubt, dass es von einer für die Verdunstung angewandten zu grossen Hitze herrühre, so dass die Masse gekocht habe. Erdmann fand dagegen, dass der Pferdeharn bei gleicher vorsichtiger Behandlung zuweilen Benzoësäure giebt und dann nicht die geringste Menge von Hippursäure, dass man aber, wenn diese darin vorkommt, was gewöhnlicher der Fall ist, keine Benzoësäure daraus erhalte.

Wiewohl es als hinreichend entschieden betrachtet werden kann, dass Harnzucker und Traubenzucker identisch sind, so ist dies doch durch zwei Analysen von Neuem bestätigt worden. Die Harnzucker.

*) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 422.

eine ist von Peligot*) und die andere von Erdmann**). Ich halte es für überflüssig, die Zahlenresultate anzuführen.

Runge***) hat folgende leichte Reaction auf Zucker im Harn angegeben. Man bestreicht mit dem verdächtigen Harn eine Porzellanschale und trocknet ihn dann über einem Gefäss mit kochendem Wasser. Nun tropft man auf die heisse Schale einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure mit 6 oder 8 Th. Wasser). War der Harn zuckerhaltig, so wird der Fleck in der Wärme bald schwarz, war er es nicht, so wird der Fleck nur orangefarben. Diese Reaction ist so empfindlich, dass 1 Th. Zucker in 1000 Th. gesunden Harns aufgelöst, die Schwärzung veranlasst, und dass von 1 Th. Zucker auf 2000 Th. Harn die Reaction noch deutlich ist.

Cystin. Das Cystin, Wollaston's Cystic oxyde, von dem wir eine Analyse von Prout besitzen, welche die Formel $C^6 H^{12} N^2 O^8$ gegeben hat, ist von Baudrimont untersucht worden; derselbe hat darin 25 Procent Schwefel gefunden und berechnet hieraus die Formel zu $C^6 H^{12} N^2 S^2 O^4$. Dies veranlasste eine neue Analyse angestellt von Thaulow****) in Liebig's Laboratorium, welche Baudrimont's Formel vollkommen bestätigt. Thaulow fand:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	30,01	6	30,31
Wasserstoff . .	5,10	12	4,94

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI. pag. 140.

**) Journ. für pract. Chemie XIII. p. 113.

***) Poggendorff's Annal. XXXIII. pag. 431.

****) Annal. der Pharmac. XXVII. pag. 197.

Digitized by Google

	Gefunden	Atome	Berechnet
Stickstoff . . .	11,60	2	11,70
Schwefel . . .	25,51	2	26,58
Sauerstoff . . .	28,38	4	26,47.

Atomgewicht = 1512,76. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff stimmen hier ganz mit Prout's Resultat überein.

In Betreff der Frage, als was der Schwefel darin enthalten sei, so hält es Thaulow nicht für unwahrscheinlich, dass dies in Gestalt von Schwefelkohlenstoff sei, weil das Cystin bei der Behandlung mit Kalihydrat ein gasförmiges Product entwickelt, was Schwefelkohlenstoff zu sein scheint. Dieser letztere Umstand lässt die Constitution des Cystins nicht beurtheilen, und der Hypothese mangelt bis jetzt alle Analogie mit irgend einer bekannten Verbindung. Wahrscheinlicher ist es, dass das Cystin, welches die Eigenschaften einer sehr schwachen Säure besitzt, mit der Proteïn-Schwefelsäure analog ist; aber es enthält so viel Schwefel, dass nicht der ganze Schwefelgehalt darin als Schwefelsäure enthalten sein kann, und eine entsprechende saure Verbindung der schwefligen Säure ist bis jetzt unbekannt, wiewohl sonst Sulfobenzid, Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid (Jahresbericht 1839 S. 469) eine analoge, aber noch nicht ausgemittelte Zusammensetzungsart darbieten, von denen es jedoch wahrscheinlich ist, dass sie aus einem Oxysulfuret des Radicals bestehen. So lange die Sättigungscapacität des Cystins nicht bestimmt und nicht ausgemittelt ist, ob das krystallisirte Cystin nicht 1 Atom Wasser, in Gestalt einer Basis, enthält,

Digitized by Google

kann keine Vermuthung über seine Natur und Zusammensetzung aufgestellt werden.

Xanthin. Jackson *) glaubt in dem Harn einer Person, die nach einer Verletzung im Rücken Diabetes bekommen hatte, Marcet's Xanthic oxide aufgelöst gefunden zu haben. Der Harn setzte beim Erkalten einen grauen, in warmen Wasser löslichen, Lackmus röthenden Körper ab, der sich in Salpetersäure löste und daraus durch kohlensaures Alkali gefällt wurde, und welchen er für Xanthic oxide hielt. Diese Kennzeichen sind jedoch gänzlich unzureichend um zu bestimmen, was der Körper gewesen ist. Eine Löslichkeit des Xanthins in Wasser findet man nicht angegeben.

Harnsteine. Taylor **) hat die Sammlung von Harnsteinen im Bartholomew's Hospital untersucht, wobei unter 129 Steinen 2 aus Cystin bestehende gefunden wurden, die beide sehr gross waren; der grösste wog 720 Gran. 8 davon bestanden aus harnsaurem Ammoniak, dem jedoch kleine Quantitäten von phosphorsaurer und kohlensaurer Kalkerde innig eingemischt waren; Taylor erinnert an die Unrichtigkeit von Brande's Behauptung, dass dieses Salz niemals in Concretionen dieser Art vorkomme. Als eine leichte Prüfung gibt er an, dass man einige Bruchstücke von einem solchen Stein mit Wasser kocht, worauf das harnsaure Ammoniak auf diesem während des Erkaltens anschiesst. Auch decrepitiren diese Steine vor dem Löthrohr, ein Umstand, der jedoch nicht dem reinen harnsauren Ammoniak angehört. In

---

*) Archiv der Pharmac. XI. pag. 182.

**) L. and E. Phil. Mag. XII. pag. 337 und 412.

einigen Steinen, worin sich dünne purpurfarbene Schichten zeigten, glaubt Taylor purpursaures Ammoniak gefunden zu haben. Da er dies aber nur aus der Farbe schloss, so kann er es leicht mit dem rothen, in Alkohol löslichen Farbstoff verwechselt haben, welcher in der Gicht und in Fiebern die abgesetzte Harnsäure schön roth färbt.

Pfeffer*) giebt an, dass er aus einem, aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestehenden Stein mit kochendem Alkohol 4 Procent eines in Äther leichtlöslichen, aber schwer verseifbaren Fetts ausgezogen habe.

Lassaigne**) fand einen Harnstein von einer Kuh bestehend aus 75,1 Proc. kohlensaurer Kalkerde, 3 Proc. kohlensaurer Talkerde, 20,2 Proc. Blasenschleim und 1,5 Proc. phosphorsaurer Kalkerde. Dies veranlasste ihn zu einer Untersuchung, in wie weit dieses Erdsalz in einem Harn, der alkalisch ist, aufgelöst sein kann. Um sich zu überzeugen, dass der Harn dieses Erdsalz aufgelöst enthalte, verdunstete er 50 Grammen Harn bis zur Trockne, und glühte den Rückstand, zog aus der erkalteten Masse die in Wasser löslichen Salze aus, und aus der Kohle mit Salzsäure die übrig gebliebenen Erden. Aus dieser Lösung fällte kaustiches Ammoniak den phosphorsauren Kalk, der, bei + 120° getrocknet, 0,015 Grammen wog. Dieser Versuch beweist nicht, was er beweisen sollte. Der Harn enthält phosphorsaures Alkali und kohlensaure Kalkerde, die beim Glühen mit Kohle, wobei der Kalk kaustisch

---

*) Buchner's Repert. Z. R. XII. pag. 402.

**) Journ. de Chim. med. 2 Ser. IV. pag. 49.

Digitized by Google

wird, die Bildung von phosphorsaurer Kalkerde veranlassen müssen. Inzwischen ist die phosphorsaure Kalkerde bis zu einem gewissen Grade in Auflösungen sowohl von kohlensaurem als auch von kaustischem Kali und Natron löslich, so dass ein geringer Gehalt davon in dem Kuhharn sich auf diese Weise erklären lässt.

Knochen. Ungleicher Gehalt derselben an Knorpel.

Bekanntlich enthält der Zahnknochen 5 Procent Knochenknorpel weniger, als die übrigen Knochen, wobei die Natur den Zweck gehabt zu haben scheint, den Zahnknochen eine viel grössere Härte zu geben, als die übrigen Knochen bedürfen. Man wird dabei ungezwungen auf die Frage geführt, ob nicht vielleicht ein ähnliches Verhältniss zwischen den übrigen Knochen stattfinden werde, nach dem ungleichen Bedürfniss von Stärke und Widerstand, die zur Erfüllung der Zwecke, für welche sie bestimmt sind, erfordert werden? So z. B. hat John Davy angegeben, dass er bei Erwachsenen von den unorganischen Bestandtheilen in den Knochen der Hirnschale eine grössere Menge gefunden habe, als in den Knochen, welche dem übrigen Körper angehören. Diese Frage hat Rees*) durch eine Reihe von Versuchen zu beantworten gesucht. Er wandte Knochen von ein und derselben erwachsenen Person an, und führt davon an, dass sie in jeder Hinsicht vollkommen gleich präparirt worden, vollkommen trocken und ganz frei von Fett, Knorpel und Knochenhäuten gewesen seien. Die Knochen wurden gewogen, gebrannt, bis alle Kohle darin verbrannt war, der Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak übergos-

*) Medico-Chirurgical Transactions. Vol. XXI.

Digitized by Google

sen, eingetrocknet und wieder gelinde geglüht. Durch diese letztere Behandlung wurde bezweckt, die durch das Brennen verloren gegangene Kohlensäure wieder herzustellen. Folgendes ist das relative Verhältniss von organischen und unorganischen Bestandtheilen in verschiedenen Knochen:

	Erdsalze.	Organische Bestandtheile.
Femur	62,49	37,51
Tibia	60,01	39,99
Fibula	60,02	39,98
Humerus	63,02	36,98
Ulna	60,50	39,50
Radius	60,51	39,49
Os temporum	63,50	36,50
Vertebra	57,42	42,58
Costa	57,49	42,51
Clavicula	57,52	42,48
Os ilium	58,79	41,21
Scapula	54,51	45,49
Sternum	56,00	44,00
Os metatarsi der grossen Zehe	56,53	43,47.

Von allen diesen Knochen wurde nur der feste Theil, mit völliger Vermeidung der zelligen Theile, angewandt. Hieraus scheint also zu folgen, dass die cylindrischen Knochen in den Extremitäten mehr Knochenerde enthalten, als die übrigen Knochen des Rumpfs, dass Humerus und Femur mehr davon enthalten, als die beiden Knochenröhren am Vorderarme und dem Schienbeine, und es ist bemerkenswerth, dass der Gehalt bei beiden Vorderarmknochen, gleichwie bei der Tibia und Fibula, absolut derselbe ist.

Digitized by Google

	Erdsalze.	Organische Bestandtheile.
Zelliges Knochengewebe im Caput femoris	60,81	39,19
Zelliges Knochengewebe in einer Rippe	53,12	46,88
Fester Knochen ders. Rippe	57,77	42,23.

Knochen eines vollkommen reifen, todtgebornen Kindes:

	Erdsalze.	Organische Bestandtheile.
Femur	57,51	42,49
Tibia	56,52	43,48
Fibula	56,00	44,00
Humerus	58,08	41,92
Radius	56,50	43,50
Ulna	57,49	42,51
Clavicula	56,75	43,25
Ilium	58,50	41,50
Scapula	56,60	43,40
Costa	53,75	46,25
Os temperum . .	55,90	44,10.

Diese Versuche weisen aus, dass die Unterschiede auch hier stattfinden und auf dasselbe hinausgehen, aber sie sind viel geringer.

Ausserdem fand Rees, dass die Knochen des Rumpfes von Neugebornen und Erwachsenen ganz gleiche Zusammensetzung haben, wie folgende Vergleichung ihrer unorganischen Bestandtheile zeigt.

	Neugeborne.	Erwachsene.
Costa	57,35	57,49
Os ilium . .	58,50	58,79
Scapula . . .	56,50	54,59
Clavicula . .	56,75	57,52.

Digitized by Google

Die Scapula macht hierbei eine besondere Ausnahme darin, dass sie von Neugeborenen 2 Procent Erdsalze mehr enthält, als von Erwachsenen.

Bei diesen Untersuchungen fällt es sogleich in die Augen, dass die Richtigkeit des Resultats ganz und gar auf der Vollständigkeit des Trocknens beruht, weil zurückbleibendes Wasser organische Bestandtheile darin repräsentirt. Rees hat zwar gesagt, dass die Knochen vollkommen trocken angewandt worden seien, aber wie dieses Trocknen bewirkt wurde, ist nicht angeführt. Es ist jedoch ein Hauptpunkt, der nicht vergessen werden durfte, so wie auch keineswegs darauf Vertrauen zu setzen ist, dass kohlensaures Ammoniak alle verloren gegangene Kohlensäure wieder ersetze, wenn die gebrannte Masse nicht zu einem unfühlbaren Pulver gerieben worden war. Auch ich habe Knochen, sowohl vom Ochsen, als auch vom Menschen, analysirt und in beiden gleiche Mengen organischer Bestandtheile gefunden, aber weit weniger als Rees; ich fand 33 Procent, und der Verlust von Kohlensäure beim Brennen wurde durch eine Analyse des Rückstandes restituirt. Um dieser im Übrigen verdienstvollen Arbeit alle die Sicherheit für die Beurtheilung, welche sie besitzen muss, zu geben, ist es also nöthig, dass sie wiederholt werde, dass alle Knochen in Pulverform in einem Strom von wasserfreier Luft z. B. bei $+130^{0}$ getrocknet werden, bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren, und dass die durch das Brennen verloren gegangene Kohlensäure nach dem Gehalt an freier Kalkerde bestimmt werde, indem man sie nach dem Brennen in Salzsäure auflöst, die Lösung mit

Digitized by Google

Ammoniak fällt, die in der Lösung zurückgebliebene Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak ausfällt und diese oxalsaure Kalkerde in kohlensaure verwandelt.

Samenflüssigkeit.

Als eine zuverlässige Methode, zu entdecken, ob Flecken in Leinen von Samenflüssigkeit herrühren oder nicht, ein Umstand, der zuweilen in gerichtlichen Fällen von Wichtigkeit ist, hat Orfila *) angegeben, dass man den Fleck ausschneiden, mit ein wenig Wasser in einer Retorte übergiessen, und damit ein Paar Stunden lang im Wasserbade erhitzen soll. Das Wasser, was dabei in die Vorlage übergeht, hat den characteristischen Geruch des Samens in einem sehr ausgezeichneten Grade, wiewohl es im Übrigen mit den gewöhnlichen Reagentien keine chemische Reactionen zeigt. Das Alter des Individuums macht keinen Unterschied. Orfila hat mit dieser Flüssigkeit von Personen von 21 bis 70 Jahren Versuche angestellt, und das Resultat ist dasselbe, ob man frischen Samen, kürzlich getrockneten oder einen schon 1 Jahr alten Fleck anwendet.

Milch.

Franz Simon **) hat eine ausführliche Untersuchung über die Zusammensetzung der Frauenmilch angestellt und sie mit der der Kuhmilch und Hundemilch verglichen. Die Frauenmilch wurde von 3 Individuen analysirt, von denen eins die Milch, vom Anfang August 1837 bis zur Mitte

*) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. pag. 545.

**) Die Frauenmilch, nach ihrem chemischen und physischen Verhalten dargestellt von J. F. Simon, Dr. der Philosophie. Berlin 1838.

des Januars 1838, zu 15 Analysen lieferte, von denen folgende die Mittelzahlen sind, in welche nicht die Analyse der ersten, nach der Geburt gesammelten Milch mit einbegriffen ist.

	Medium.	Maximum.	Minimum.	Colostrum.	Kuhmilch.	Hundemilch.
Specif. Gewicht	1,0323	1,0345	1,0300	1,032	1,03425	
Wassergehalt . .	88,67	91,4	87,32	82,80	85,90	66,97
Rückstand . . .	11,24	12,68	8,60	17,20	14,10	33,03
Caseïn (Käse) .	3,40	4,62	1,96	4,00	7,00	16,00
Butter.	2,53	5,40	0,80	5,00	3,93	19,75
Milchzucker . .	4,25	6,24	3,92	7,00	2,87	2,95
Asche	0,236	0,287	0,180	0,316	0,619	1,492.

Die Asche der Frauenmilch enthielt nach einer Mittelzahl 0,08 in Wasser löslicher und 0,13 in Wasser unlöslicher Stoffe.

Die Bestandtheile der Frauenmilch scheinen nach ungleicher Beschaffenheit und Menge der genossenen Nahrung, sowohl in Rücksicht auf die Quantität des Rückstandes als auch auf die relativen Quantitäten der darin enthaltenen Stoffe, zu variiren, so dass z. B. bei wenig Käse viel Butter und so umgekehrt vorkam, ohne deutliche Regel; aber im allgemeinen entsprach ein geringer Käsegehalt einem grösseren Gehalt an Milchzucker. Am meisten von allen variirte der Buttergehalt.

Die Frauenmilch ist bestimmt alkalisch. Die Kuhmilch zuweilen alkalisch, zuweilen neutral, zuweilen Lackmuspapier röthend, was immer einige Stunden nach dem Melken stattfindet.

Das Caseïn der Frauenmilch zeigt Verschiedenheiten von dem der Kuhmilch. Mit Alkohol gefällt, ist es, auch nach völligem Austrocknen, leicht wieder in Wasser löslich. Das der Kuhmilch dagegen löst sich noch feucht wieder auf,

Digitized by Google

aber nach völligem Austrocknen muss es lange in Wasser eingeweicht werden, um sich aufzulösen, und es wird dann doch nicht in grosser Menge aufgelöst. Das Caseïn der Frauenmilch wird durch Lab unvollkommen coagulirt, was jedoch von dem freien Alkali herrührt, nach dessen Sättigung die Coagulirung geschieht, aber das Coagulirte sammelt sich nicht und wird nicht consistent, wie von Kuhmilch. Das Caseïn der Hundemilch verhält sich hierin wie das der Kuhmilch.

Die innere Haut des Magens von einem gleich nach der Geburt verstorbenen Kinde coagulirte in der Wärme die Frauenmilch kräftiger als Lab von einem Kalbsmagen, aber sie war ohne alle Wirkung auf Kuhmilch. Das Lab von einem Kalbsmagen coagulirte dagegen Kuhmilch schneller als Frauenmilch.

Die Butter der Frauenmilch ist talgartiger, als die der Kuhmilch, und scheint sehr wenig oder kein Butyrin zu enthalten. Ihr Schmelzpunkt ist $+36^{0},25$. Die Butter der Hundemilch gleicht viel mehr der aus Kuhmilch.

Simon bemerkt, dass die Butter der einzige Bestandtheil der Milch sei, welcher darin nicht aufgelöst, sondern aufgeschlämmt vorkomme. Sie bildet die sogenannten Milchkügelchen, welche, unter dem Mikroscop betrachtet, nach Raspail's Untersuchung von einer albuminösen Haut umgeben sein sollen. Simon hat sie unter dem Mikroscop betrachtet und Raspail's Vermuthung bestätigt. Viele von diesen Kügelchen sind geborsten, und die Butter dann ausgeflossen, so dass man unter dem Mikroscop die zusammengezogene Haut für sich schwimmend unterscheiden kann.

Digitized by Google

Der erste Eindruck, welchen diese Angabe macht, ist, dass sie wenig wahrscheinlich ist; aber wenn Ascherson's*) Angabe zuverlässig ist, dass jedes Fettpartikelchen sich in dem Augenblick, wo es in eine albuminöse Flüssigkeit gelangt, mit einer dünnen Haut von coagulirtem Albumin umgiebt, so kann man eine Ursache dieses Phänomens einsehen, und dadurch einen Begriff von der Natur einer Emulsion bekommen, in welcher das Fett weder aufgelöst ist, noch sich zu einer einzigen Masse ansammelt, wenn es sich allmälig an die Oberfläche begiebt, und weshalb man nur mit albuminösen Körpern die Vertheilung des Fetts in emulsive Form bewirken kann.

Der Milchzucker der Frauenmilch gleicht in Betreff seiner physischen Eigenschaften vollkommen dem aus Kuhmilch, und er hat dieselbe Krystallform. Inzwischen führt Simon an, dass er bestimmt einen süsseren Geschmack habe, dass er weniger schmelzbar sei und, bei Beobachtung gleicher Umstände, weniger Schleimsäure mit Salpetersäure liefere. Die Einzelheiten der Versuche, aus denen ein so merkwürdiges Resultat abgeleitet worden ist, sind nicht angeführt worden. Aus Hundemilch konnte Simon keinen Milchzucker abscheiden.

Die extractartigen Stoffe der Frauenmilch scheinen dieselben zu sein, wie die in der Kuhmilch, aber in geringerer Menge.

Simon schlägt eine Milchprobe vor, die vielleicht Anwendung finden kann, und welche sich

*) L'Institut Nr. 255. p. 372.

auf die Eigenschaft der Eichengerbsäure gründet, das Caseïn so vollkommen zu coaguliren, dass die Flüssigkeit klar wird. Wendet man Gay-Lussac's Methode an, und macht die Prüfung auf nassem Wege auf die Weise, dass man in ein Maasgefäss ein bestimmtes Volum Milch giesst, und in dieselbe aus einer graduirten Röhre eine Lösung von Eichengerbsäure in schwachem Spiritus tropft, von der man schon weiss, wie viel davon zur Ausfällung einer gewöhnlichen unverdünnten Kuhmilch erforderlich ist, so kann man nach dem, was zur genauen Ausfällung der Probe weniger davon verbraucht wird, leicht berechnen, mit wie viel die Milch verdünnt worden war, wiewohl die Probe kein so scharfes Resultat giebt, dass sich eine sehr unbedeutende Verdünnung mit Gewissheit danach bestimmen lässt.

Boussingault*) hat mit der Kuhmilch Analysen angestellt, um den Einfluss, welchen die Beschaffenheit des Futters auf die Concentration und auf die relative Quantität der Bestandtheile der Milch ausübt, auszumitteln. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich beide mit sehr unbedeutenden Variationen erhalten, so lange das, was man der Kuh als Futter giebt, auf eine bestimmte Zeit gleich viel nährende Stoffe enthält, und dass man keinen Unterschied bemerkt, ob das Futter Heu, Klee, Rüben, Kohlrüben, Kartoffeln u. s. w. ist, wenn nur von jedem die Quantitäten angewandt werden, welche nach seinen Versuchen (Jahresb. 1838 S. 272) einander in ihrer ernährenden Kraft völlig entsprechen. Fol-

---

*) Comptes Rendus, 2 Sem. 1838. pag. 1019.

Digitized by Google

gende sind die Resultate seiner Analysen der Milch von ein und derselben Kuh, während ihr Futter von Zeit zu Zeit gewechselt wurde.

	Colostrum.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Käse	15,1	3,0	3,1	3,0	3,0	3,4	3,4	3,3	3,4
Butter . . .	2,6	3,5	5,6	4,5	4,2	4,0	4,0	3,5	3,6
Milchzucker	3,6	4,5	4,2	4,7	5,0	5,3	5,9	5,5	6,0
Salze	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser . . .	78,4	88,8	86,9	87,7	87,6	87,1	86,5	87,5	86,8.

Ich habe bereits bei den Proteïn-Verbindungen Mulder's Versuche über die Zusammensetzung des Käses erwähnt. Der mit Essigsäure aus der Milch gefällte Käse enthält Phosphorsäure, nicht Essigsäure, welche aus der Zersetzung der mit dem Käse verbundenen phosphorsauren Kalkerde herrührt.

Der Käse, welcher sich aus der Buttermilch beim gelinden Erwärmen absetzt, scheint eine Verbindung mit einem nicht stickstoffhaltigen Körper zu enthalten, der vielleicht Milchsäure ist, weil sie weniger Stickstoff enthält, als reines Caseïn. Er enthält Phosphorsäure, aber nur $\frac{1}{1000}$ seines Gewichts Schwefel.

Gährung des Milchzuckers.

Die Beobachtung von Hess, dass Milch in Weingährung versetzt werden kann, ist von Cagnard de la Tour*) bestätigt worden. Derselbe brachte auch den Milchzucker in seiner Lösung in Wasser zum Gähren, wozu aber gute und 5 Mal mehr Hefe nöthig ist, als für Zucker, d. h. ungefähr eben so viel an Gewicht als Milchzucker, und eine Temperatur von + 30°. Mit weniger Hefe geräth der Milchzucker wohl in Gährung,

*) L'Institut, Nr. 237. pag. 224

aber diese findet dann langsamer und unvollständiger statt.

Essbare Schwalbennester.

Mulder*) hat die essbaren Schwalbennester von Java untersucht. Ausser 90,26 Procent eines gelatinösen Stoffs, den er *Neorsin* nennt, enthielten sie 0,53 eines in Wasser löslichen Kalksalzes mit organischer Säure, 0,22 eines festen weissen Fetts, 3,47 Kochsalz mit einer Spur von Chlormagnesium, 0,77 schwefelsauren Natrons und 4,75 phosphorsaurer Kalkerde mit einer Spur von Talkerde, kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurem Natron. Das Neorsin wurde durch Verbrennung analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	54,81	55,05	11	55,17
Wasserstoff . .	7,02	7,10	17	6,96
Stickstoff . . .	11,64	11,66	2	11,62
Sauerstoff . . .	26,53	26,19	4	26,52

Cantharidin.

Regnault**) hat das Cantharidin analysirt. Es enthält keinen Stickstoff und besteht aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff .	61,24	61,85	61,55	5	61,68
Wasserstoff .	6,23	6,22	6,19	6	6,04
Sauerstoff . .	32,53	31,93	32,26	2	32,28.

Schmetterlings-Excremente.

Lassaigne***) hat den excrementartigen Stoff untersucht, welcher dem Weibchen des eben ausgebrüteten Seidenwurm-Schmetterlings eine Weile vor Anfang des Eierlegens abgeht. Er ist dem Schlangenkoth darin ähnlich, dass er flüssig hervor kömmt, dann aber zu einer graurothen Masse erstarrt, die sich

*) Nat. en Scheik. Archief. 1838. pag. 172.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXVIII. p. 159.

***) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. IV. pag. 554.

leicht zu Pulver reiben lässt. Sie besteht aus 0,75 Harnsäure und 0,25 eines extractartigen, in Wasser löslichen, rothgelben Stoffs. Wasser löst in der Kälte wenig von der Masse auf. Kaustisches Alkali löst sie vollkommen, und Säuren fällen aus dieser Lösung Harnsäure.

Mulder*) hat seine Untersuchung über die Zusammensetzung des Leims wieder aufgenommen; durch Verbindung desselben mit Eichengerbsäure konnte er sein Atomgewicht bestimmen, welches anders ausgefallen ist, als das nach der, im letzten Jahresberichte S. 640 angeführten Formel. Leim.

Die neue Zusammensetzungsformel, welche aus diesen Versuchen hervorgegangen, ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	50,048	13	50,37
Wasserstoff . .	6,477	20	6,33
Stickstoff . . .	18,350	4	17,95
Sauerstoff . . .	25,125	5	25,35.

Atomgewicht = 1972,54. 100 Theile Leim, getrocknet bei + 130°, in Wasser aufgelöst und in kleinen Portionen einer Lösung von reiner und farbloser Eichengerbsäure, die in Überschuss vorhanden ist, zugemischt, hatten bei 3 Versuchen 134,135 und 135,6 davon aufgenommen. Diese Verbindung durch Verbrennung analysirt gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	52,34	31	52,24
Wasserstoff . .	3,83	34	4,68
Stickstoff . . .	7,84	4	7,80
Sauerstoff . . .	34,99	16	35,28.

*) Bullet. des Sc. Phys. et Nat. en Neerlande. I. pag. 23.

Sie besteht aus:

1 Atom Leim	=	13C+20H+4N+ 5O
1 Atom Eichengerbsäure	=	18C+10H + 9O
2 Atomen Wasser . .	=	4H + 2O
1 Atom eichengerbsaurer Leim	=	31C+34H+4N+16O.

Wird umgekehrt die Eichengerbsäure in eine Lösung von Leim getropft, und diese nicht völlig ausgefällt, so wird die von Davy beschriebene Verbindung erhalten, welche auf 100 Th. Leim 85,2 Th. Eichengerbsäure enthält. Sie gab bei der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	51,93	75	51,91
Wasserstoff . .	5,06	88	4,97
Stickstoff . . .	9,63	12	9,62
Sauerstoff . . .	33,38	37	33,50,

und dies giebt:

3 Atome Leim	=	39C+60H+12N+15O
2 Atome Eichengerbsäure	=	36C+20H +18O
4 Atome Wasser . . .	=	8H + 4O
1 Atom der Verbindung	=	75C+88H+12N+37O.

Wird ein bestimmtes Gewicht Leim mit Bleioxyd vermischt, damit bis zur Trockne eingekocht und der Rückstand am Ende bei + 120° getrocknet, so verliert er nichts an Gewicht, woraus zu folgen scheint, dass der Leim kein chemisch gebundenes Wasser enthält.

Chondrin. Durch eine neue Analyse des Chondrins hat Mulder*) sich überzeugt, dass dieses auf 20 Atome Chondrin 1 Atom Schwefel enthält. Folgendes ist das Resultat der Analyse:

*) Nat. en Scheik. Archief. 1838. p. 163.

Digitized by Google

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	49,96	320	49,93
Wasserstoff . .	6,63	520	6,61
Stickstoff . . .	14,44	80	14,47
Sauerstoff . . .	28,59	140	28,58
Schwefel . . .	0,38	1	0,41.

Das Organische im Chondrin ist also $= C^{16} H^{26} N^4 O^7$, wie bereits im vorigen Jahresberichte angeführt wurde. Phosphor wurde nicht darin gefunden, und im Leim weder Schwefel noch Phosphor. Das Chondrin verbindet sich zwar mit Eichengerbsäure, aber es scheidet sich damit nicht so aus der Flüssigkeit ab, dass der Niederschlag auf dem Filtrum zurückbliebe, sondern er geht beständig mit durch.

Leimzucker.

Der Leimzucker *) wird nebst Leucin aus Leim gebildet (aus den proteïnhaltigen Körpern wird nur Leucin erhalten), durch Behandlung sowohl mit kaustischem Alkali als auch mit Schwefelsäure. Braconnot's Darstellungs-Methode des Leimzuckers ist bekannt. Sie geschieht sehr langsam. Mulder bereitet den Leimzucker auf die Weise, dass er den Leim mit Kalihydrat kocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, dann das Kali genau mit Schwefelsäure sättigt, zur Trockne verdunstet und den trocknen Rückstand mit Alkohol behandelt, der das schwefelsaure Kali ungelöst zurücklässt. Der Alkohol wird grösstentheils wieder abdestillirt, dann die rückständige Lösung im Wasserbade eingetrocknet, und die pulverisirte Masse mit kleinen Portionen Alkohol von 0,828 specif. Gewicht behandelt, in welchem sich

*) Nat. en Scheik. Archief. 1838. p. 146.

Digitized by Google

das Leucin in grösserem Verhältniss auflöst, als der Leimzucker. Nachdem sie auf diese Weise grösstentheils getrennt worden sind, wird der Leimzucker in Alkohol aufgelöst, und durch Krystallisation bei freiwilliger Verdunstung gereinigt.

Mulder gibt an, dass man auf diese Weise mehr Leimzucker als Leucin erhalte. Auch aus Fleisch erhält man auf gleiche Weise mit Kalihydrat Leimzucker und Leucin. Der erstere wird dann aus dem in dem Fleisch enthaltenen leimbildenden Zellgewebe erzeugt.

Aus Leim mit Schwefelsäure, die gleich nach der Verwandlung mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt und verdunstet wird, erhält man nach der Verdunstung der Masse bis zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol fast nur Leucin. Braconnot, welcher den eingekochten Syrup zur freiwilligen Krystallisirung einen ganzen Monat stehen liess, giebt an, dass er dabei mehr Leimzucker als Leucin erhalten habe.

In Betreff der Eigenschaften des Leimzuckers gibt Mulder an, dass er aus einer Lösung in starkem Alkohol beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich grossen Prismen, und aus einer Lösung in schwächerem Alkohol in Rhomben anschiesse. Er ist farblos, geruchlos, und schmeckt sehr süss. Er verliert bei + 110° noch kein Wasser, fängt bei + 178° an zu schmelzen und zersetzt zu werden, giebt bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte, während eine voluminöse Kohle zurückbleibt die ohne Rückstand verbrennt. Er lösst sich bei + 17,05 in 4,4 Th. Wassers und in 930 Th. Alkohols von 0,828 specif. Gewicht.

Digitized by Google

Von einem schwächeren Alkohol wird er in grösserer Menge aufgelöst. In Äther ist er unlöslich. In der Luft verändert er sich nicht. Mit feingeriebenem Bleioxyd vermischt und bei + 100° eingetrocknet, verliert er 12,5 Procent chemisch gebundenen Wassers. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure, ohne dass diese sich davon färbt, aber die Lösung schwärzt sich, wenn man sie erhitzt. Salpetersäure und Salzsäure lösen ihn bei gewöhnlicher Lufttemperatur auf, ohne ihn zu verändern. Auf Lackmus reagirt er weder sauer noch alkalisch. Er wird nicht durch Metallsalze gefällt, selbst nicht durch Bleiessig, auch nicht durch Galläpfelinfusion. Er absorbirt kein Ammoniakgas. Bei der Analyse durch Verbrennung zeigten sich einige Schwierigkeiten, die sich jedoch durch Anwendung eines längeren Verbrennungsrohrs heben liessen. Der krystallisirte Leimzucker wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff	34,27	34,06	34,19	8	34,39
Wasserstoff.	6,51	6,49	6,48	18	6,32
Stickstoff .	19,84	19,84	19,84	4	19,92
Sauerstoff .	39,38	39,61	39,49	7	39,37.

Atomgewicht = 1777,884. Aber dieser Zukker enthielt 12,5 Procent Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem des Ganzen verhält, wie 2 : 7, und entspricht dem Gewicht von 2 Atomen Wasser auf 1 Atom des analysirten Leimzuckers.

Um das Verhalten genauer zu prüfen, kochte Mulder eine Lösung von Leimzucker mit Bleioxyd; dabei bildete sich eine in der Flüssigkeit lösliche Verbindung und eine darin unlösliche

pulverförmige, vermischt mit dem überflüssigen Bleioxyd. Die kochendheiss filtrirte Lösung setzte beim Erkalten das Leimzucker-Bleioxyd in prismatischen Krystallen ab. Diese Krystalle enthalten chemisch gebundenes Wasser, welches sie unter Fatiscirung im luftleeren Raum verlieren.

Das in einem Bad von Chlorcalcium getrocknete Salz wurde analysirt. Es enthielt 64,93 Procent Bleioxyd. Eine andere Portion von diesem Salz wurde mit Kupferoxyd verbrannt, und gab 2,06 Procent Wasserstoff. Dies stimmt mit dem Verhältniss überein, nach welchem der Leimzucker, wenn er sich mit Bleioxyd verbindet, 2 Atome Wasser abgiebt und dafür 2 Atome Bleioxyd aufnimmt, in welchem Fall die Bleioxyd-Verbindung nach der Rechnung 64,24 Procent Bleioxyd und 2,01 Procent Wasserstoff enthält. Der wasserfreie Leimzucker besteht dann aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	8	39,39
Wasserstoff . .	14	5,62
Stickstoff . . .	4	22,80
Sauerstoff . . .	5	32,19.

Atomgewicht = 1552,925. Hieraus folgt, dass der berechnete Wassergehalt des krystallisirten Leimzuckers = 12,675 Procent und die Formel $= 2\dot{H} + C^8 H^{14} N^4 O^5$ wird, worin die 2 Atome Wasser durch Basen ersetzt werden können.

Wird der Leimzucker in der Wärme in Salpetersäure aufgelöst, so verbindet er sich mit der Säure und schiesst beim Erkalten in schönen, regelmässigen, rhomboidischen, durchscheinenden Krystallen an. Wenn die Lösung bis zu einem gewissen Grade concentrirt worden ist, so kry-

Digitized by Google

stallisirt sie bisweilen nicht eher, als bis man sie umschüttelt, wobei sie dann zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle bestehen aus 1 Atom wasserhaltigem Leimzucker und 2 Atomen wasserhaltiger Salpetersäure $= C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2\ddot{N} + 4\dot{H}$. Atomgewicht 3356,91.

Mulder untersuchte die Sättigungscapacität dieser Säure auf die Weise, dass er ein bestimmtes Gewicht davon mit Barytwasser sättigte, den Überschuss von Baryt mit Kohlensäuregas ausfällte, die Lösung verdunstete, so dass der kohlensaure Baryt, welcher in überflüssiger Kohlensäure gelöst sein konnte, niederfiel, den übrigen Baryt aus der Lösung mit Schwefelsäure fällte und diesen schwefelsauren Baryt wog. Dabei zeigte sich, dass die Verbindung aus $(\dot{B}a + C^8 H^{14} N^4 O^5) + 2\dot{B}a\,\ddot{N}$ bestand. Hieraus scheint zu folgen, dass die Leimzuckersalpetersäure zu der Klasse der Doppelsäuren gehört, weil beide Oxyde sich mit Basen zu einer Art Doppelsalz verbinden, was sich schon daraus zu erkennen gibt, dass der Leimzucker in der krystallisirten Leimzuckersalpetersäure seinen primitiven Wassergehalt beibehält. Daraus lässt sich schliessen, dass die neutralen Verbindungen des Leimzuckers 1 Atom Basis auf 1 Atom Leimzucker enthalten, aber dass der letztere, wie in der Bleioxydverbindung, mit 2 und mehreren Atomen von der Basis verbunden werden kann. Es lässt sich auch voraussehen, dass der wasserhaltige Leimzucker, der bei $+110^0$ die beiden Wasseratome behält, bei einer höheren Temperatur, aber bevor er zersetzt zu werden anfängt, das eine von diesen verliert.

Digitized by Google

Eine andere Arbeit über den Leimzucker ist im Auszuge von **Boussingault**[1]) mitgetheilt worden. Darin finden sich keine Zahlenresultate der Versuche angegeben, sondern nur die Formeln, welche sehr von denen von **Mulder** abweichen. Der bei $+ 130^0$ getrocknete Leimzucker gab nach einer Mittelzahl von 7 Analysen die Formel $C^{12} H^{31} N^6 O^{11}$, die ungefähr das $1\frac{1}{2}$ fache der Atomzahlen von **Mulder's** Formel ist. Nach dieser Formel berechnet wird die Zusammensetzung:

	Boussingault	Mulder
Kohlenstoff . . .	33,45	34,27
Wasserstoff . . .	7,06	6,51
Stickstoff	19,37	19,84
Sauerstoff	40,12	39,38.

Man sieht also, dass die Analysen sich hinreichend einander nähern, so dass es nur der Sättigungscapacität bedarf, um zu entscheiden, wessen Formel die richtige ist. **Boussingault's** Formel hat offenbar den Fehler, dass sie eine ungerade Atomzahl für den Wasserstoff aufgenommen hat. Er brachte dieselbe lösliche, krystallisirende Bleioxyd-Verbindung hervor, wie **Mulder**, und giebt dafür die Formel $3\dot{P}b + C^{12} H^{27} N^6 O^9$. Hier sind also, im Ganzen genommen, wieder **Mulder's** Atomgewichte $1\frac{1}{2}$ Mal für das Bleioxyd, den Kohlenstoff und Stickstoff, aber der Wasserstoff übersteigt sie mit 6 Atomen und der Sauerstoff mit $1\frac{1}{2}$ Atomen. In **Boussingault's** Formel sind 3 Atome Bleioxyd durch 2 Atome Wasser ersetzt.

Die Formel der Leimzuckersalpetersäure ist

[1]) Comptes Rend. 2 Sem. 1838. pag. 493.

Digitized by Google

nach ihm $C^4 H^{15} N^4 O^{10}$, Mulders Angabe im vergleichbaren Zustande giebt für die wasserhaltige Säure $C^8 H^{22} N^8 O^{19}$, was beinahe die doppelte Anzahl von einfachen Atomen ist, mit einer Abweichung des Wasserstoffs (4 At.) und Sauerstoffs (1 At.).

Mit dieser Säure wurde ein blaugrünes Kupfersalz $= 2\dot{Cu} + C^4 H^{15} N^4 O^{10}$ erhalten, welches bei $+ 130^0$ keine Veränderung erlitt, aber beim Trocknen im luftleeren Raume bei einer Temperatur von $+ 165^0$ 17,71 Procent Wasser verlor, entsprechend 4 Atomen, worauf zurückblieb $= 2\dot{Cu} + C^4 H^5 N^4 O^6$. Wird hievon 1 Atom Salpetersäure abgezogen, so bleibt $C^4 H^5 N^2 O$ übrig. Aber wenn die Leimzuckersalpetersäure, wie Mulder gefunden hat, 2 Atome Salpetersäure enthält, so wird der Rückstand $= C^8 H^{10} N^4 O^2 + 2\ddot{N}$. Ein entsprechender Versuch war von Mulder nicht angestellt worden.

Die Verschiedenheit in der Formberechnung von diesen beiden ausgezeichneten Chemikern wird vermuthlich eine neue Untersuchung von einem von ihnen veranlassen. Offenbar liegt die grössere Wahrscheinlichkeit auf Mulder's Seite.

Leim mit Chlor.

Es ist bekannt, dass eine Lösung von Leim durch Chlor gefällt wird, und meine Versuche mit dem gefällten Körper haben gezeigt, dass er entweder Chlor oder wahrscheinlicher chlorige Säure enthält, nach der er riecht, und dass er Ammoniak mit Entwickelung von Stickgas zersetzt. — Mulder*) hat diese Verbindung genauer untersucht, und aus dieser Untersuchung

*) Bullet. des Sc. Phys. et Nat. en Neerlande. 1839. p. 153.

folgt, dass das Chlor nicht den Leim zersetzt, sondern dass Wasser zersetzt wird, dass chlorige Säure und Salzsäure gebildet werden, von denen die erstere sich mit dem Leim verbindet zu einem weissen schaumigen Niederschlag, während die Salzsäure in dem Wasser zurückbleibt.

Leitet man Chlor in eine Lösung von Leim, so fällt im Anfange nichts, aber bald darauf umkleiden sich die Gasblasen mit einem weissen Schaum, und hat man den Versuch eine Weile fortgesetzt, so hat sich die gesättigte Verbindung in weissen Flocken an der Oberfläche angesammelt; auf dem Boden liegt eine gelatinöse, halbdurchsichtige Masse und die Flüssigkeit ist milchig. Man nimmt den aufschwimmenden Niederschlag ab, presst ihn zwischen Löschpapier, und giesst die trübe Flüssigkeit von der gelatinösen Masse auf dem Boden ab. Die Flüssigkeit klärt sich allmälig und setzt auf der innern Seite des Gefässes eine weisse Masse ab, die mit der oben abgenommenen identisch ist. Wird die klare Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so zieht Alkohol aus dem Rückstande Salmiak aus, und wird der Rückstand mit Alkohol gekocht, so nimmt er eine geringe Menge einer extractähnlichen, noch nicht untersuchten Substanz auf. Der Rückstand hat dann alle Eigenschaften und die Zusammensetzung von unverändertem Leim, der von einer Portion chlorigsaurem Leim herrührt, welcher in der Flüssigkeit gelöst war und durch das Ammoniak von der chlorigen Säure befreit wurde.

Chlorigsaurer Leim. Die ausgepresste, noch feuchte, schaumige Substanz ist schneeweiss, zähe

und von vielem Zusammenhang. Die chlorige Säure dunstet davon unaufhörlich weg. Man kann sie nicht im Wasserbade trocknen, denn theils geht chlorige Säure davon weg, theils wirkt diese auf die Zusammensetzung des Leims ein, der sich dann in dem zurückgehaltenen Wasser löst, wobei die Masse schmilzt, sich aber braun färbt. Bei einer Temperatur von + 30° bis + 40° kann sie getrocknet werden, nicht ohne Verlust von sehr vieler chloriger Säure, aber ohne Zersetzung des Leims. Nachdem sie dann nach mehreren Stunden ein trocknes Ansehen erhalten hat, kann der ganze Wassergehalt bei + 100° ausgetrieben werden. Dann bleibt eine weisse, geruchlose Masse zurück, die sich leicht zu Pulver reiben lässt, welches sich weder in Wasser noch in Alkohol auflöst, und welches man immer gleich zusammengesetzt erhält, wenn die Vorschriftsregeln für seine Austrocknung beobachtet werden. Das Resultat der Analyse dieses Pulvers ist:

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	46,66	46,25	52	46,52
Wasserstoff . .	5,90	5,81	80	5,84
Stickstoff . . .	15,59		16	15,54
Sauerstoff . . .	23,37		20	23,41
Chlorige Säure	8,48	8,47	1	8,69.

Atomgewicht = 8544,26. Die analysirten Proben waren nicht bei ein und derselben Operation bereitet worden. Die Quantität der chlorigen Säure wurde bestimmt durch Auflösung in Ammoniak, wobei Stickgas unter Aufbrausen fortging, Sättigung mit Salpetersäure, Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd und Befreiung des Niederschlags von Leim durch Kochen mit Salpe-

tersäure, worauf die Menge von $\ddot{C}l$ aus dem Gewicht des Chlorsilbers berechnet wurde. Die Zusammensetzung ist daraus zu ersehen, dass 4 Atome Leim $= 52C + 80H + 16N + 20O$ sind, und dass sich diese mit 1 Atom chloriger Säure verbunden haben. Dass das, was mit der chlorigen Säure verbunden war, unveränderter Leim war, zeigte sich, als die Verbindung in kaustischem Ammoniak aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstand der Salmiak mit Alkohol ausgezogen wurde. Das dabei Zurückbleibende gelatinirte, in kochendem Wasser aufgelöst, wiewohl nicht so fest, wie gewöhnlicher Leim, und gab bei der Verbrennungsanalyse die Zusammensetzung des Leims.

Hier war jedoch während des Trocknens sehr viele chlorige Säure entwickelt und dadurch die Verbindung auf das Maximum von Leimgehalt reducirt worden. Um die Zusammensetzung der nicht getrockneten weissen Masse zu bestimmen, wurde sie in kaustischem Ammoniak aufgelöst, wobei eine starke Stickgas-Entwickelung entstand, und von dieser Lösung wurden genaue Portionen abgewogen. Die eine davon wurde zur Trockne verdunstet, der Salmiak aus dem Rückstande mit Alkohol ausgezogen und der Leim gewogen. Die andere aber wurde auf die angeführte Weise zur Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd verwandt. 45 Theile Leim entsprachen 8,93 Chlor oder 14,99 Th. chloriger Säure, was 75 Procent Leim und 25 Procent *) chlorige Säure giebt,

*) Im Original steht durch Verrechnung 66,8 Leim und 33,2 chlorige Säure.

oder 1 Atom von jedem, was nach der Rechnung 72,6 Leim giebt und 27,4 chlorige Säure, deren Verlust in dem Versuche sich leicht aus der beständigen Abdunstung während der Befreiung der Masse von der Mutterlauge erklären lässt.

Die gefällte, halbdurchscheinende gelatinöse Masse wurde auf gleiche Weise analysirt, und bestehend gefunden aus 80,3 Procent Leim und 19,7 chloriger Säure, was fast genau 2 Atome chlorige Säure auf 3 Atome Leim ausweist. Mulder nennt diese Verbindungen Chlorite gélatinique, sesquigélatinique und quadrigélatinique, weil 1 Atom der chlorigen Säure mit 1, $1\frac{1}{2}$ und mit 4 Atomen Leim verbunden ist.

Dies ist das erste bis jetzt bekannte Beispiel von einer Verbindung zwischen einem der Chloroxyde und einem organischen Körper; aber durch Mulder's fortgesetzte Untersuchungen ist es nun nicht mehr das einzige. Mulder hat mir brieflich die Resultate seiner Untersuchungen über das Verhalten des Hämatins und des Proteïns zu Chlor mitgetheilt, wobei eine ähnliche Verbindung hervorgebracht wird. Wird Hämatin in Wasser aufgeschlämmt und Chlorgas eingeleitet, so verwandelt es sich, gleichwie wir im Vorhergehenden bemerkt haben, in einen weissen, flockigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körper, der während des Trocknens bei + 100° nach chloriger Säure riecht, der aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur geruchlos ist. Hat man das Chlorgas hinreichend lange eingeleitet, so enthält die Flüssigkeit nur Salzsäure, Eisenchlorid und eine Spur von unverändertem Hämatin, gelöst in

Digitized by Google

der Salzsäure. Der gefällte, bei + 100° getrocknete Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	37,34	44	36,46
Wasserstoff . .	3,01	44	2,98
Stickstoff . . .	5,89	6	5,76
Sauerstoff . . .	24,34	24	26,02
Chlor	29,42	12	28,78.

Bei verschiedenen Darstellungen erhalten, war seine Zusammensetzung dieselbe. Er besteht aus:

1 At. eisenfreiem Hämatin . . . $= 44C + 44H + 6N + 6O$

1 At. $\ddot{\text{Cl}}$ . . . . $= 18O + 12Cl.$

$= 44C + 44H + 6N + 24O + 12Cl.$

Er ist also neutrales chlorigsaures Hämatin, wenn anders der Name Hämatin diesem Körper gegeben werden kann, nachdem das Eisen daraus abgeschieden worden ist.

Wird eine Lösung von Eiweiss in Wasser filtrirt, und mit Chlor behandelt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der ausgewaschen und bei + 100° getrocknet werden kann, ohne dass er sich verändert. Dieser Niederschlag ist der Proteïnschwefelsäure analog, aber er enthält 1 Atom chlorige Säure anstatt 1 Atom Schwefelsäure. Er besteht aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	48,54	48,80	40	48,76
Wasserstoff . .	6,15	6,28	62	6,16
Stickstoff . . .	14,08	14,13	10	14,11
Sauerstoff . . .	19,53	19,62	12	19,13
Chlorige Säure	11,70	11,17	1	11,84.

Die beiden Analysen wurden mit den Producten von verschiedenen Bereitungen angestellt.

Digitized by Google

Wie die Proteïnchlorigesäure sich zu Kali und Natron verhält, ist nicht ausgemittelt worden; aber von Ammoniak wird sie aufgelöst, und nach Verdunstung der Auflösung bis zur Trockne und nach dem Ausziehen des Salmiaks mit Alkohol bleibt ein Körper zurück, welcher Proteïn ist, verbunden noch mit 3 Atomen Sauerstoff; seine Verbrennungsanalyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	51,47	40	52,44
Wasserstoff . . .	6,60	62	6,64
Stickstoff . . .	15,37	10	15,19
Sauerstoff . . .	26,56	15	25,73.

Dieser Körper ist eine schwache Säure. Er giebt mit Baryterde ein lösliches und mit Kupferoxyd ein unlösliches Salz.

Digitized by Google

Geologie.

Neptunische Ansichten von der Bildung der Urgebirge.

Über die allgemeine Entstehung der Gebirge des Erdballs hat Fuchs *) neue Betrachtungen vorgelegt, die zum Zweck haben, aus chemischen Gründen die Schwierigkeiten darzulegen, mit welchen die beiden herrschenden Ansichten von der Bildung der Urgebirge sowohl auf trocknem wie auf nassem Wege verknüpft sind, wobei es seine Absicht war, „den tief niedergedrückten Neptun wieder aufzurichten und ihm unter Beihülfe der Chemie Waffen zum Streit gegen seinen feindlichen Bruder Pluto und dessen Alliirten den Vulkan zu bereiten." Die Ansichten, von denen er ausgegangen ist, sind hervorgegangen aus der Lehre von dem zweifachen Zustande fester Körper, dem Amorphismus und Krystallismus, die er vor einiger Zeit geltend zu machen suchte, und welche ich bereits in den Jahresberichten 1835 S. 184 und 1838 S. 57 angeführt habe.

Ich will hier mit des Verfassers eignen Worten die Grundzüge seiner Rede zur Vertheidigung Neptuns von dem Richterstuhle der Wissenschaften anführen:

„Man hat es für ein Axiom gehalten, dass jeder krystallisirte Körper sich vorher im flüssigen

*) Gelehrte Anzeigen der Acad. der Wissensch. in München. 1838. Nr. 26 — 30.

Digitized by Google

Zustande befunden haben müsse. Aber dieser Satz ist nicht allgemein gültig, sondern er muss so ausgedrückt werden: dass ein formloser (amorpher) Zustand dem krystallinischen vorangehen müsse."

„Im Anfange war die Erde durch Wasser theils in festweichem, theils in flüssigem oder aufgelöstem Zustande. Jetzt fragt sich, was war aufgelöst und was war fest, aber aufgeweicht in Wasser? Die chemische Kenntniss der näheren Bestandtheile der Berge und ihrer Eigenschaften beantworten diese Frage. Dabei fallen uns 2 Säuren in die Augen, nämlich Kieselsäure und Kohlensäure, als die wichtigsten von allen Bestandtheilen. Die *Kieselsäure* bildete theils für sich einen gelatinösen Körper, theils in Verbindung mit Basen: mit der Thonerde, dem Kali, der Talkerde, den Oxyden des Eisens u. s. w., eine unlösliche Masse in festweichem Zustande. Ein grosser Theil der Kieselerde war ebenfalls in dem Wasser aufgelöst, denn dass sie darin auflöslich ist, zeigt theils das Wasser der Quellen, welches Kieselerde enthält, theils die in Gängen und Blasenräumen der Gebirge oft vorkommenden stalactitischen Gebilde. Die *Kohlensäure* eignete sich die Kalkerde und einen grossen Theil der Talkerde an, und bildete damit die Hauptmasse der im Wasser aufgelösten Theile der Gebirge. Was ausserdem darin aufgelöst sein konnte, brauchen wir für den Augenblick nicht in Betrachtung zu ziehen. Es konnte nichts anderes sein, als was mit der Kalklösung vereinbar war. Aber da der kohlensaure Kalk in seinem gewöhnlichen neutralen Zustande entweder nicht oder nur we-

Digitized by Google

nig in Wasser, ohne einen Überschuss an Kohlensäure, löslich ist, so musste sich eine weit grössere Menge von dieser Säure darin befunden haben, als das Kalkgebirge jetzt enthält. Dies kann man auch annehmen, ohne eine weitere Bestätigung ihrer Gegenwart zu bedürfen, da, wie weiter unten gezeigt werden soll, diese Säure in den späteren Zeiträumen eine andere höchst wichtige Bestimmung hatte."

So denke ich mir den *Urzustand* der Erde, der auch der chaotische genannt wird. Diesem hat allerdings ein anderer Zustand vorangehen können; aber in den jetzt angeführten hat die Erde kommen müssen, bevor die Bildung der Berge beginnen konnte. Dieser Zustand stimmt mit den chemischen Gesetzen, mit den Worten der Schrift und mit den Ansichten, die man in den ältesten Zeiten über den Anfang der Erde hatte, überein.

„Die Atmosphäre bestand damals vermuthlich nur aus Stickgas, Kohlensäuregas und Wasserdämpfen; Sauerstoffgas war noch nicht darin, weil es nicht erforderlich war, ja in gewissen Beziehungen schädlich gewesen wäre."

„Also war sogleich vom Anfang eine schöne innere Ordnung in der Schöpfung. Alles war nach einem festen Plan angelegt, so dass nach chemischen Gesetzen die Formationen vor sich gehen konnten, welche alle Perioden, von der ältesten bis auf die neueste Zeit, durchlaufen haben, und von welchen ich nur ganz kurz die hauptsächlichsten anführen will."

„Die beiden Säuren, Kieselsäure und Kohlensäure die sich wechselseitig einander zurückhalten,

Digitized by Google

waren über das Ganze angestellt gleichwie Herrscher und Ordner, und eine jede führte das ihr Untergeordnete zu einem bestimmten Zweck; und während sie sich einander durch ihre eignen Kräfte ausschlossen, entwickelten sich zwei Hauptformations-Ketten, die neben einander in jedem Zeitraume ungestört fortgegangen sind, nämlich die Kieselsäure-Formation und die Kohlensäure-Formation, von denen die erstere die Kiesel-Formation und die letztere (weil darin Kalk vorherrschend ist) die Kalk-Formation genannt werden kann, wie sie auch von Werner genannt werden. Erst in den letzteren Zeiten gesellte sich noch eine dritte hinzu, welche dann mächtig auftrat, nämlich die Kohlen-Formation. Gyps und Steinsalz bilden Nebenformationen."

Um nicht zu weitläuftig zu werden, will ich nur einen Auszug von dem mittheilen, was Fuchs über diese Formationen angeführt hat.

1. Die *Kiesel-Formation* machte den Anfang, und ihre Bildung hat noch in der letzten Zeit fortgefahren. Mit dem Erwachen der *Krystallisationskraft* begann, so zu sagen, das Leben der Erde. Diese grossartige Krystallisation wurde von ungewöhnlichen Phänomenen, z. B. von Lichtentwickelung begleitet. Gott sprach, *es werde Licht*, die Krystallisation begann und die Erde wurde darunter ein selbstleuchtender Körper.

Der Verfasser fügt noch hinzu, dass auch Wärme frei gemacht werden musste, die sich hier und da bis zum Glühen entwickelte, wodurch der Umstand stattfinden konnte, dass die Bestandtheile des Urgebirges, Chlorit und Serpentin ausgenommen, frei von Krystallwasser sind. Hier-

Digitized by Google

aus ist es also klar, dass **Fuchs** sein selbstleuchtendes Wasser-Gemisch als durch eine andere Ursache leuchtend betrachtet hat, wie durch den Glühungszustand; es war von derselben Art, wie die Lichtfunken, die man zuweilen beim Anschiessen von schwefelsaurem Kali oder Fluornatrium hervorbrechen sieht. Der Verfasser giebt Rechenschaft davon, wie er die Entstehung der Bestandtheile der Urgebirgsarten durch die Krystallisation der mit Wasser vermischten amorphen Verbindungen betrachtet, in deren Einzelheiten wir ihm nicht folgen wollen. Beispielsweise nur Folgendes mit seinen eignen Worten: „Der Quarzsand, Sandstein und Thon kommen sehr häufig, man kann sagen, stets vermischt vor, und ihr relatives Verhältniss ist oft ein solches, dass sie, wenn die Umstände zu ihrer Ausbildung günstiger gewesen wären, wahrscheinlich den schönsten Granit ausgemacht haben würden. Dieses Gemisch kann daher der Repräsentant des Granits in späteren Zeitepochen genannt werden, was um so weniger bezweifelt werden kann, da man sie zuweilen in ausgezeichneten Granit übergehen sieht."

2. Die *Kalk-Formation* hat in der ersten Zeit begonnen und alle Epochen in beständig zugenommener Grösse durchgegangen. Da die beiden geologischen Grundtheorien die Bildung des Übergangs- und Flötz-Kalks unter Einwirkung von Wasser gestatten, so ist es eigentlich der neptunische Ursprung des Urkalks, der in der neptunischen und plutonischen Theorie verschieden ist, aber **Fuchs** findet darin auch den Grundbeweis gegen die letztere, und die chemische Waffe, mit

der Neptunus, um in seinem Gleichniss zu reden, seinen feindlichen Bruder Pluto besiegen soll.

Fuchs bemerkt, dass die Kohlensäure auf nassem Wege die Kieselerde austreibt, dass aber die Kieselerde auf trocknem Wege die Kohlensäure austreibt; dass auch Feldspath und andere Silicate beim Glühen den kohlensauren Kalk zersetzen und Silicate von Kalkerde hervorbringen, und dass selbst blosse Hitze die Kohlensäure aus dem Kalk austreibt. Diese chemischen Thatsachen, die im Übrigen unbestreitbar sind, betrachtet er als vollkommen unvereinbar mit dem, was die Geologie zeigt, dass *nämlich* in dem Urkalksteine viele Silicate enthalten sind, wie Feldspath, Scapolith, Glimmer, Sphén, Pyroxen, Amphibol, Granaten, Chondrodit, u. s. w., die, wenn der Urkalk aus dem glühenden Fluss erstarrt wäre, und diese Mineralien also aus dem geschmolzenen Zustande Krystallform angenommen hätten, lange vorher den kohlensauren Kalk, der ausserdem in der Hitze seine Kohlensäure verliere ohne zu schmelzen, zersetzt und Kalksilicate gebildet haben würden. Dies macht unter mehreren Einwürfen gegen die Bildung auf trocknem Wege das Hauptargument aus. — Wäre dieser Einwurf von einem Geologen, der nur Dilettant in der Chemie ist, gemacht worden, so hatte er gewiss keine Verwunderung erregt, dass er aber von einem ausgezeichneten Chemiker ausgeht, ist unerwartet. Es ist bekannt, und Fuchs gesteht die Richtigkeit davon ein, dass kohlensaurer Kalk unter gewissen Umständen geschmolzen werden kann, ohne dass er zersetzt wird. — Diese Umstände bestehen in einem Druck, der der Tension der Kohlen-

säure das Gleichgewicht hält. Wenn dieser Druck kein nothwendiger Theil in der plutonischen Theorie ist, so hat die neptunische in dieser Beziehung einen entschiedenen Vorzug. Aber Fuchs giebt selbst an, dass diese Theorie, welche die Schmelzung des festen Erdballs durch Hitze voraussetzt, dabei auch voraussetzen müsste, dass das Wasser nicht tropfbar flüssig gewesen sei, sondern gasförmig, und die Erde als Atmosphäre umgeben hätte; eine Atmosphäre, deren Druck vielfach den geringen Druck übersteigt, welcher nöthig ist, um die Tension der Kohlensäure beim Schmelzen des kohlensauren Kalks zu verhindern. Aber wenn der Kohlensäure die Tension mangelt, die Temperatur mag hoch oder niedrig sein, so hat sie grössere Verwandtschaft zum Kalk als die Kieselerde, und die Erklärung von dem Vorkommen der Silicate in dem Urkalk liegt deutlich und klar vor Augen. Diesem Einwurf mangelt also die chemische Stütze.

3. Die *Kohlen-Formation* beginnt mit dem Graphit und Erdpech in der Urformation und der Kohle in dem schwarzen Urkalk und im Thonschiefer, dann kömmt die Kohle im Zeichenschiefer und Alaunschiefer, Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf und Erdharze. Die Kohlensäure des zweifach kohlensauren Kalks wurde in der Urzeit in Kohle, die sich absetzte, und in Sauerstoff, der sich mit der Luft vermischte, zersetzt. Aber Fuchs ist der Ansicht, dass die Art dieser Zersetzung bis jetzt noch nicht erklärbar sei. Durch den bekannten Einfluss des Pflanzenlebens auf Kohlensäuregas hat sie seiner Meinung nach anfangs nicht stattgefunden, die Steinkohlen sind

Digitized by Google

nach seinen Ansichten nicht einmal Pflanzen-Überreste, die erst mit den Braunkohlen anfangen. Steinkohlen und Humus betrachtet er als aus Kohlensäure ohne vorhergehende Vegetation gebildet.

Jetzt stellt er die Frage auf: enthält die Atmosphäre allen den Sauerstoff, welcher auf diese Weise aus der Kohlensäure abgeschieden wurde? Er beantwortet sie mit Nein. Denn, wenn alle Steinkohlen-Flötze auf der Erde auf einmal verbrannt werden sollten, so würde seiner Meinung nach der Sauerstoff des Luftkreises zur Verwandlung ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure nicht ausreichen. Ausser dem Sauerstoff, welcher in die Zusammensetzung der Kohlen-Formation eingegangen ist, ist ein grosser Theil zur Bildung von Gyps verbraucht worden, der in der Urzeit sich als unterschwefligsaure Kalkerde aufgelöst befand, die sich zu Gyps oxydirte und dadurch viel von dem abgeschiedenen Sauerstoffgase aufnahm. Daraus wird erklärt, dass der Gyps nicht zu den Urformationen gehört, sondern gleichzeitig mit dem Steinsalz entstand.

Fuchs hat den Chemikern eine gewisse Leichtfertigkeit in der Annahme der plutonisch-geogonischen Ansichten vorgeworfen. Was er an ihre Stelle gesetzt hat, hält er für besser begründet. Man wird ihn dann natürlicherweise fragen, wie der Gyps aus der unterschwefligsauren Kalkerde, die $\dot{C}a\ddot{S}$ ist, entstehe, und wohin die Hälfte des Schwefels oder der Schwefelsäure, die bei der Oxydation dieses Salzes gebildet werden musste und dann zur Sättigung keinen Kalk hatte, gegangen ist. Man wird auch einen annehmbaren Grund kennen lernen wollen, weshalb so viel

Digitized by Google

von diesem auf nassem Wege gebildeten Gyps wasserfrei angeschossen ist.

Fuchs erklärt die Spalten der Gebirge, so wie ihre Senkungen und Erhöhungen, die Gänge und Ausfüllungen der Spalten, aus dem Schwinden und Bersten der Masse während der Eintrocknung, wobei das noch Festweiche in die Spalten eingedrückt wurde und Gänge bildete, worüber man sich mit einigem Recht verwundert, wie es, nach der Austrocknung seines festweichen Zustandes als eine später steinhart gewordene Masse den Raum so vollkommen füllen konnte, in dem es in weichem Zustande eingedrungen war. — Aber wir wollen uns nicht weiter bei einer Theorie aufhalten, die nach meinem Urtheil keinem anderen Theil der Geologie angehören kann, als der Geschichte der vielen, mehr oder weniger geglückten, aber immer unbefriedigenden Versuche, in der Phantasie eine Dichtung zu schaffen, wie der Erdball so geworden, wie er ist, für die richtige Geschichte, die für uns verloren gegangen ist.

Organische Überreste in Urgebirgsarten.

Braconnot*) hat verschiedene von den Gebirgsarten, die offenbar der Urformation angehören, der trocknen Destillation in Porcellanretorten unterworfen und aus einem grossen Theil derselben als Destillations-Product ein zuweilen saures und sehr oft ein ammoniakalisches Wasser mit kleinen Mengen brenzlicher Stoffe erhalten, woraus er den Schluss zieht, dass diese Gebirgsarten in einem Wasser gebildet seien, in welchem Thiere gelebt hätten, deren Überreste die Ursache des

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXVII. pag. 104.

Digitized by Google

Brenzlichen und des Ammoniakalischen seien. Das Resultat von diesen Versuchen würde also die plutonische Theorie ganz umstossen und ein chemischer Beweis mehr für die neptunische sein. Der, welcher mit Aufmerksamkeit eine Bergsprengung in einem festen Gebirge verfolgte, hat gesehen, dass die frisch entblösste Fläche der abgesprengten Felsenstücke stets feucht ist und, nachdem sie eine Weile der Luft ausgesetzt gewesen und dabei trocken geworden war, ein anderes Aussehen bekömmt. Wir wissen, dass das Meteorwasser, nachdem es durch eine dünnere oder dickere Schicht von verwesenden organischen Stoffen, mit denen die Oberfläche bedeckt wird, gegangen ist, tief in das Gebirge dringt und dass es aus unseren Gruben durch unaufhörliches Pumpen herausgeschafft werden muss. Wir finden, dass dieses Wasser nicht nur in die Risse der Gebirge dringt, sondern dass es auch selbst die nicht gesprungene Gebirgsart durchdringt; muss man sich dann darüber verwundern, wenn sich von den von der Oberfläche mitgeführten organischen Stoffen im Verlauf von Jahrtausenden so viel ansammeln konnte, um bemerkbar zu werden, wenn die Gebirgsarten im Destillationsgefäss durchgeglüht werden. Jeder Glimmer enthält ein wenig Wasser, alle Kalkerde-Silicate enthalten gewöhnlich so viel organische Stoffe, dass sie beim Glühen, auch kleinerer Mengen, im verschlossenen Rohr einen brenzlichen Geruch geben und zuweilen alkalisches Wasser, und dass der Rückstand sich schwärzt, aber in offener Luft sich wieder weiss brennt. Alles dieses ist nichts anderes als die Folge davon, dass die mit solchen

Digitized by Google

Stoffen impräginirte Tagewasser in die Gebirgsarten eindringen und darin von dem, was sie aus der äussersten Fläche aufgenommen hatten, alles, was durch eine Art Verwandtschaft von den Bestandtheilen der Gebirgsarten gebunden werden kann, absetzen.

Kaolin. Im genauesten Zusammenhange mit diesen Ansichten steht die Verwandlung des Feldspaths an verschiedenen Stellen des Urgebirges in Porcellanthon oder in das, was man Kaolin nennt; eine Wirkung, die ganz unmöglich wäre, wenn nicht das Wasser die Masse des Urgebirges durchdringen und daselbst die Zersetzung hervorbringen könnte, wodurch der Kaolin aus dem vorher krystallisirten oder krystallinischen Feldspath entsteht. Alex. Brongniart*) hat über die Bildung und Zusammensetzung des Kaolins als einen Auszug aus einer noch nicht herausgegebenen grösseren Abhandlung eine sehr interessante Übersicht mitgetheilt.

Während der langen Zeit, in welcher Brongniart Director der königlichen Porcellanfabrik zu Sévres gewesen ist, hat er von den dabei angestellten Chemikern, besonders von dem gegenwärtigen, Malaguti, Analysen des Kaolins aus verschiedenen Ländern anstellen lassen, und hat auf seinen Reisen einen grossen Theil ihrer Fundorte selbst besucht.

Die Analysen zeigen, dass der Kaolin aus Thonerde und Kieselsäure, mit oder ohne Kali oder Natron, besteht, aber dass die relativen Quantitäten von Thonerde und Kieselsäure darin nicht in einem constanten wechselseitigen Verhältnisse stehen.

*) Comptes Rendus, 2 Sem. 1838. pag. 1085.

Folgendes sind die Verhältnisse bei einigen der in jenem Auszuge angeführten Kaolinarten:

Fundort.	St. Yrieux, Limoges.	Hussoha, Bayonne.	Marcus, Ariège.	St. Stephan, Cornwall.	Chiesi, Elba.	Borgmanero, Piemont.	Rama, Passau.	Auerbach, Das.	Schletta, Meissen.	Zetlitz, Freyberg.	Morl, Halle.	Prinzdorff, Ungarn.	Zisansky Petersburg.
Kieselsäure	43,0	57,3	57,6	54,50	58,3	53·0	53,1	52,5	56,0	56,0	53,8	64,0	38,0
Thonerde	40,0	42,6	43,4	43,50	41,7	47,0	46,9	47,5	35,0	44,0	46,2	36,0	62,0
Kalkerde oder Talkerde .	0,3	—	—	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	1,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	14,0	23,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Brongniart hat gefunden, dass der sogenannte Kaolin oder ächte Porcellanthon, wie verschiedene Resultate diese Analysen auch gegeben haben, stets ein Zersetzungs-Product des Feldspaths im Urgebirge ist, was nicht ausschliesst, dass die Thone im Allgemeinen auch durch Verwitterung und Zersetzung anderer Mineralien gebildet werden können. Eine davon abweichende Ansicht, ist von Fuchs (Jahresb. 1826 S. 201) aufgestellt worden. Derselbe nimmt nämlich an, dass der Kaolin von einem eignen, dem Feldspath ähnlichen Mineral gebildet werde, welches er analysirt und aus $NS^3 + 3CS^2 + 9AS$ bestehend gefunden hat. Es ist jedoch schwierig einzusehen, auf welche Weise die grosse Menge von Kalksilicat darin aufgelöst und weggeführt werden konnte.

Diejenige Urgebirgsart, in welcher vor anderen der Kaolin sehr oft gebildet wird und in welcher dieser am reinsten vorkömmt, ist der Pegmatit oder Schrift-Granit, der von einem lamellären Gemenge von Quarz und Feldspath ausgemacht wird. Er wird jedoch auch im Granit und Gneis, im Diorit und Porphyr gebildet. Von den vorhin angeführten Arten wird der Kaolin von Passau und St. Yrieux im Gneis, der von Aue und Zettlitz im Granit gefunden. Bei St. Yrieux findet sich ein Theil auch im Diorit und bei Morl im Porphyr.

In Betreff der Umstände, welche die Verwandlung des Feldspaths in Kaolin veranlassen, so scheint diese Verwandlung hauptsächlich zu beruhen auf einem, vielleicht hydroelektrischen Einfluss, ausgeübt auf eine daneben liegende Gebirgsart, die sich an den Orten, wo der Kaolin gefunden worden ist, stets in der nächsten Nachbar-

Digitized by Google

schaft befunden hatte. Diese Gebirgsart ist in in Folge eines grossen Eisenoxyd-Gehalts roth. Dieser Umstand wurde zuerst von Gehlen bemerkt, als er die Lagerstelle des Kaolins bei Passau untersuchte. Kühn hat einen anderen sprechenden Beweis dafür angeführt. Bei Sosa in Sachsen kömmt Kaolin vor. Ein Quarzgang, der den Granit durchschneidet, hat an beiden Seiten ein starkes Sahlband von Eisenerz, und auf beiden Seiten des Ganges ist der Feldspath des Granits in Kaolin verwandelt, der eine sehr vortreffliche Beschaffenheit hat. Brongniart hat überall, wo er die Lagerstellen des Kaolins untersucht hat, sie von einer sehr eisenhaltigen Gebirgsart umschlossen gefunden. Es kann noch hinzugefügt werden, dass der Granit bei Carlsbad, in welchem grosse Feldspath-Krystalle vorkommen, die sich mit Beibehaltung der Krystallform des Feldspaths in Kaolin verwandelt haben, durch Eisenoxyd stark roth ist.

In Rücksicht der Bildung des Kaolins und der ungleichen Verhältnisse, in welchen die übrig gebliebene Kieselsäure und Thonerde darin verbunden sind, so führt er folgende Möglichkeiten an: 1. Die Zersetzung geschah unter ungleichen Einflüssen, wobei von der Kieselsäure bald mehr bald weniger ungelöst zurückgelassen wurde, 2. das Lösungsmittel konnte Kieselerde absetzen, während das Kali davon aufgenommen wurde, und 3. der Kaolin konnte auch von noch anderen Mineralien, als Feldspath, gebildet werden. Diese letztere Annahme findet er wenig wahrscheinlich, die unter 2 angeführten aber sehr wahrscheinlich. Inzwischen dürfte die erste von allen die wahr-

Digitized by Google

scheinlichste sein, sie bedarf nur eines Umstandes, um die Ungleichheit des Resultats zu erklären, nämlich eines grösseren oder geringeren Gehalts an Kohlensäure in dem Wasser, durch welchen bald mehr bald weniger Kieselerde von dem Alkali abgeschieden wurde.

Gänge, Krystallisation darin.

Fournet*) hat den Umstand in Erwägung gezogen, dass sich in den Gängen oft eine gewisse Vertheilung der Mineralien, die die Gebirgsart der Gangart führen, auf eine solche Weise zeigt, dass sich gewisse vorzugsweise dem Grundgebirge, welches die Seiten des Ganges ausmacht, zugesellt haben, während andere sich davon entfernt und in grösster Menge in der Mitte des Ganges angesammelt haben, gleichsam als hätten während der allmälig vor sich gegangenen Krystallisirung und Erstarrung der Gangarten Attractionen und Repulsionen stattgefunden, die eine bemerkbare Wirkung ausüben konnten, bevor die Masse völlig erstarrte und bevor alle Beweglichkeit der Theile unterbrochen war. In den Granitgängen, welche fremde Mineralien führen, fehlen diese letzteren nicht nur in der Nähe der Wände des Ganges, sondern auch in den kleineren Theilen desselben, mit denen er sich auskeilt, und dagegen sind sie am häufigsten an solchen Stellen, wo der Gang am breitesten ist. Sind Stücke von dem Grundgebirge in die noch weiche Masse des Ganges gefallen, so haben sie darin einen ähnlichen Einfluss ausgeübt, und man findet sie von ähnlich beschaffenen Theilen umgeben, wie die, welche sich an den Seiten des Ganges gegen das

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. pag. 387.

Digitized by Google

Grundgebirge befinden, und andere Mineralien von ihnen entfernt. Fournet hat eine Menge sehr aufklärender Beispiele angeführt und dabei ziemlich klar dargelegt, dass das Verhalten nicht nur auf der verschiedenen Schmelzbarkeit der in der Gangart befindlichen Theile beruht, die jedoch hierbei stets einen Einfluss ausübt, weil die Ordnung, in welche sich die Bestandtheile der Gangart zu setzen streben, nach der ungleichen Einwirkung, die das Grundgebirge von verschiedener Natur ausgeübt hat, oft verschieden ist. Diese Beobachtungen, welche im Übrigen keineswegs neu sind, und welche schon Werner nach den Ansichten des neptunischen Systems zu erklären gesucht hat, verdienen viele Aufmerksamkeit, und es kann nicht geläugnet werden, dass die von Fournet aufgestellte Idee über die Einwirkung von Attractionen und Repulsionen zwischen den in der Krystallisation befindlichen Theilen in der That einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit hat.

Dufrenoy *) hat die vulkanische Asche von Guadeloupe und dem Cosiguina in Amerika analysirt. Dabei hat es sich gezeigt, dass sie ganz dieselbe Zusammensetzung hat, wie im Allgemeinen die Lava, und dass sie nichts anderes ist, als ein feiner Sand von dieser. Dufrenoy hat bei diesen Versuchen angenommen, dass Salzsäure bei der Behandlung damit den ganzen Kieselerde-Gehalt daraus auflöse, der dem durch die Säure zersetzbaren Mineral angehört, und hat versäumt, das ungelöst zurückbleibende mit einer Lösung von Vulkanische Gebirgsarten.

---

*) Annal. de Chem. et de Phys. LXVII. pag. 251.

kohlensaurem Natron zu kochen, wodurch die Analyse stets die Unsicherheit hat, dass sie für das Lösliche zu wenig und für das Unlösliche zu viel Kieselerde gegeben hat. Hierdurch hat das Resultat nicht den Werth, welchen es haben könnte. Aus seinen Versuchen zieht er das Resultat, dass die vulkanische Asche von Guadeloupe aus folgenden Stoffen bestehe:

In Wasser löslichen Salzen	Alaun	1,70
	Schwefelsaurer Kalkerde	0,45
	Schwefelsaurem Eisen	0,25
Labrador		32,58
Rhyakolith		55,67
Titaneisen		0,45
Wasser		8,75.

Was hier Labrador genannt wird, wurde von milchweissen Körnern ausgemacht, die man unter einem starken Vergrösserungsglase von glasähnlichen Körnern, die Rhyakolith genannt wurden, unterscheiden konnte. Die ersteren wurden von der Salzsäure aufgelöst, während die letzteren zurückblieben. Die Analysen geben:

Auflösliches		Unauflösliches	
Kieselerde . .	58,19	Kieselerde . .	62,10
Thonerde . .	23,77	Thonerde . .	22,41
Eisenoxyd . .	7,22	Kalkerde . . .	0,85
Kalk	9,76	Talkerde . . .	2,31
	99,04	Kali	7,12
		Natron	3,68
			98,47.

Aber aus dem ersteren wird kein Labrador und aus dem letzteren weder Rhyakolith noch Feldspath.

Digitized by Google

Die Asche von Cosiguina wurde auf folgende Weise zusammengesetzt gefunden:

	Lösliches	Unlösliches
Kieselerde . . .	51,55	64,29
Thonerde . . .	15,23	21,13
Eisenoxyd . . .	13,02	—
Kalkerde	11,18	1,40
Talkerde	—	0,75
Kali	—	3,45
Natron	6,22	9,67
	97,20	100,69

v. Bibra*) hat auf ähnliche Weise, aber mit Beobachtung des Kochens des Ungelösten mit kohlensaurem Natron, den Basalt von Grosswallstadt bei Aschaffenburg analysirt. Seine Analysen geben:

	Lösliches	Unlösliches
Kieselerde . . .	29,95	44,06
Thonerde . . .	13,85	23,44
Eisenoxydoxydul	27,16	18,98
Kalkerde . . .	11,49	9,23
Talkerde	5,15	4,29
Kali	1,53	—
Natron	6,34	—
Wasser	4,54	—
	100,00	100,00

Boblaye**) hat durch verschiedene Thatsachen nachgewiesen, dass die im nördlichen Frankreich vorkommende Schieferart, welche Chiastolith oder sogen. Macle führt, von Alaunschiefer ausgemacht wird, durchbrochen von mächtigen Granit-

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 413.
**) Comptes Rend. 1 Sem. 1838. p. 163.

Digitized by Google

gängen, die auf weite Entfernung auf beiden Seiten den Alaunschiefer durch ihre Hitze verändert haben, wobei die Chiastolite sich ausgebildet haben. Diese so veränderte Gebirgsart geht darauf allmälig in den gewöhnlichen, seine eigenthümlichen Petrefacten führenden Alaunschiefer über.

Bunter Sandstein.

v. Bibra*) hat den sogenannten bunten Sandstein von Grosswallstadt untersucht. Er enthält 5 Procent Feuchtigkeit und 8,9 Procent in Säuren löslicher Theile, die er aber nicht besonders genommen hat, weshalb nicht bestimmt werden kann, was dieser Sandstein ausser den Quarzkörnern enthält, was jedoch ein wichtigeres rationelles Resultat gewesen sein würde, als das nun aus der Zersetzung des Ganzen durch Glühen mit Alkali erhaltene empirische. Er fand darin:

Kieselerde	84,80
Thonerde	5,10
Eisenoxyd	2,10
Kalkerde	0,62
Talkerde	1,50
Wasser	5,10
Spur von Alkali und Verlust	0,78
	100,000

Senkung der dalmatischen Küste.

Klöden**) hat eine Menge Angaben von neueren und älteren Verfassern gesammelt, die auf die entscheidendste Weise darlegen, dass die Küste von Dalmatien nach dem mitländischen Meere zu in einer fortgehenden Senkung begriffen ist. Er stellt diese in Zusammenhang mit der Erhebung der Küste

*) Journ. für pract. Chemie. XIV. pag. 419.

**) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 361.

Digitized by Google

von Skandinavien; aber anstatt sie als eine allgemeine Folge von dem durch die langsame Abkühlung der Erdkugel allmälig vor sich gehenden Schwinden der Erdrinde zu betrachten, stellt er sie mit einer grösseren ausgedehnten vulkanischen Wirksamkeit in Zusammenhang, von der sich so viele Spuren von den Inseln des griechischen Archipelagus an bis zu dem Vesuv und Etna zeigten. Er nimmt eine solche Wirkung unter Skandinavien an, in einer Linie gegen Süden, in welcher sie ehedem so viele vulkanische Ausgänge in Deutschland hatte. Hierbei kann erinnert werden, dass wir zwar nicht wissen, in welchem Zusammenhange die Vulkane auf der Erde mit dem über dem ganzen Erdball verbreiteten Phänomen der allmälig erfolgenden Erhebung gewisser Theile und Senkung anderer stehen können; aber gewiss ist es, dass die Höhlungen, welche durch die Ausleerungen der Vulkane auch seit Jahrtausenden bewirkt worden sein können, zu unbedeutend sind, als dass sie bei Erklärung des vorhin erwähnten grossartigen Phänomens in eine Art von Betrachtung gezogen werden könnten. Nachdem es nun ein allgemeineres Aufsehen erregt hat, fängt man an, seine Aufmerksamkeit auf die Seemuscheln noch lebender Arten zu richten, die sich hoch über dem gegenwärtigen Spiegel des Meeres befinden, eingemengt in das Erdlager oben im Lande, als Beweis, dass das Meer in einer früheren Zeit darüber gestanden hat, d. h. dass das Land über den Spiegel des Meeres erhoben worden ist. Solche Beobachtungen sind schon viel früher gemacht worden; aber erst in den letzteren Jahren hat man zu finden geglaubt,

Digitized by Google

dass die Erhöhung noch im Fortschreiten begriffen sei.

Geröllefluth. Über die von Sefström aufgestellte Meinung, dass über den Erdball eine allgemeine Fluth gegangen sei, die mit dem Wasser grössere und kleinere Steine geführt und den auf der Erdoberfläche verbreiteten Grand gebildet habe, und welche er die Geröllefluth (Jahresb. 1837, S. 393) genannt hat, sind von v. Buch *) einige nicht beistimmende Ansichten geäussert worden; er bemerkt, es sei diess ein allen Thälern gemeinsames Verhältniss, worüber besonders die Schweizer-Thäler eine deutliche Sprache sprächen, und es könne dieses Phänomen nicht von einer so allgemeinen Ursache abgeleitet werden. v. Buch tadelt hart Sefström's Versuch, aus dieser Ansicht wahrscheinliche Schlüsse für die Seefahrer ziehen zu wollen, die dadurch Sandbänke und Untiefen oder tiefes Wasser im Voraus ahnden könnten. — Vielleicht dürfte das Phänomen, ehe Sefström's Ansicht verworfen wird, so zu besehen sein, wie es sich ohne Unterbrechung von der östlichen Seite der Norwegischen Alpen bis zur Ostsee erstreckt, in welcher Breite nicht allein die Seiten der Gebirge und ihre Höhen gerieft sind, sondern wo sich die Riefen auch tief unter der Erdschicht finden, von welcher die Seiten der Gebirge und nördliche Theile bedeckt werden. Dieses Thal ist etwas breit und die gerieften Berge etwas zu hoch, als dass sich daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit zeigen könnte, von welcher lokalen Wasser-Ansammlung das dazu

*) Poggendorff's Annal. XLIII. pag. 567.

Digitized by Google

nöthige Wasser gekommen sein könnte. Fügen wir noch Finnland hinzu, wo sich dieselbe Erscheinung auf dieselbe Weise zeigt, so wird die Thalerstreckung noch breiter. Das Phänomen ist noch zu neu und die Untersuchung desselben noch zu wenig über den Erdball ausgedehnt, als dass Sefström's Ansichten unbedingt angenommen werden könnten, aber das Untersuchte ist viel zu grossartig, als dass es durch v. Buch's Einwurf widerlegt werden könnte. Einige Menschenalter dürften wohl noch darauf hingehen, bevor sich die Beobachtungen darüber so weit ausgebreitet haben werden, dass man mit einer grösseren Zuverlässigkeit eine Erklärung wagen kann, wie es sich zugetragen hat. Diejenigen, welche dieses Phänomen in Betrachtung ziehen, bringen gewöhnlich damit das Vorhandensein jener einzelnen Steinblöcke in Zusammenhang, welche an manchen Orten zerstreut oben auf den Feldern liegen. So hat es auch v. Buch in den angeführten Bemerkungen gemacht. Es verdient hier jedoch angeführt zu werden, dass die Transportirung dieser Steinblöcke an die Stellen, wo sie sich nun befinden, keine Gemeinschaft mit der erwähnten Gröllefluth hat. Diese losen Steinblöcke liegen oben auf der Erde, wenig darin eingesenkt. Auf der Aussenseite haben sie keine andere Zeichen von Abnutzung, als die, welche darauf von Flechten entstehen. Die dagegen, welche der Gröllefluth angehören, liegen nicht auf der Oberfläche, sondern in der Grand-Masse selbst; ihre Kanten und flachen Seiten sind abgenutzt, sie sind mehr oder weniger rund oder oval, und zeigen, dass sie einer starken und lange

Digitized by Google

fortdauernden Abnutzung durch Aneinanderreiben ausgesetzt gewesen sind. Sie kommen selten anders zum Vorschein, als durch Ausgraben. So lange man die oberflächlich liegenden Steinblöcke mit den Geschieben verwechselt, kann man sich keinen deutlichen Begriff von dem Gerölle-Phänomen machen. Die Geologen, welche genauere Kenntniss von diesem Phänomen zu bekommen wünschen, um es dann mit ihren Beobachtungen an anderen Orten zu verfolgen, finden für ihre nächste Betrachtung gewiss keine geeignetere Stelle, als die Seeküste bei und im Norden von Stockholm, wo die abgeschliffene Stossseite des Gebirges der See, und die mit scharfen Kanten versehene, unabgeschliffene andere Seite landeinwärts gekehrt ist, und wo es sich auf das deutlichste zeigt, dass die Richtung der Geröllefluth gerade gegen die Senkung des Landes gegangen ist, das heisst, dass sie von dem Meer über das Land gegangen ist, also in einer Richtung, die ganz im Widerspruche ist mit der, welche die Folge eines schnellen und gewaltsamen Ausbruchs einer lokalen Wasser-Ansammlung sein müsste, ohne grössere und allgemeinere Ursache. — Jeder Platzregen bringt Grus-Åsar in unseren hügeligen Landwegen hervor, aber durch Platzregen können keine Grus-Åsar von 40 bis 50 Fuss Höhe oder darüber und von mehreren Tausend Fuss Länge gebildet werden. Die Ursache muss immer der Wirkung proportional sein.

Erdeis in Nordamerika. Ich habe im Jahresberichte 1835, S. 385, eines Verhältnisses in nördlichen Theilen von Sibirien angeführt, dass nämlich die Erdtemperatur, auch

Digitized by Google

während des Sommers, wo eine sparsame und dürftige Vegetation die Erdoberfläche bedeckt, sich in einer gewissen Tiefe darunter bedeutend unter dem Gefrirpunkte befinde, und dass also das Wasser, mit dem die Erde durchtränkt ist, in Eis verwandelt sei. Ein gleiches Verhalten ist von Richardson *) in Nordamerika bei York-Factory, an der südwestlichen Küste der Hudsons-Bay, beobachtet worden. Während eines günstigen Sommers thaut die Erde bis 4 Fuss in die Tiefe auf, und es geht darin eine sparsame Alpenvegetation vor, aber unter dieser Tiefe ist sie das ganze Jahr hindurch gefroren.

Seewasser.

Während der Entdeckungsreise mit der Corvette la Bonite wurden von Durondeau **) Untersuchungen des Wassers weit von einander entfernter Meere angestellt auf die Weise, dass eine Probe aus der Oberfläche und eine andere mittelst einer von Biot erfundenen Maschine vom Grunde des Meeres geschöpft wurde. Die Resultate dieser Vergleichungen waren, dass das Wasser des Weltmeers an der Oberfläche im Allgemeinen ein specif. Gewicht von 1,0255 bis 1,026 hat und bei der Verdunstung 3,43 Rückstand zurücklässt, und dass das Wasser aus grosser Tiefe, 400 bis 450 Lachter, ein specif. Gewicht von 1,0271 bis 1,0275 hat und 3,52 bis 3,575 Rückstand zurücklässt. Der Luftgehalt darin übersteigt selten 2 Procent vom Volum des Wassers. Aber diese Luft enthält sehr wenig Sauerstoff, nämlich 4 bis 6 Pro-

*) Poggendorff's Ann. XLIII. pag. 360.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXIX. pag. 100.

Digitized by Google

cent von der Luft, aber dagegen viel Kohlensäure, nämlich 8 bis 50 Procent. Das Seewasser an der Oberfläche enthält meistentheils mehr Sauerstoff als in der Tiefe, aber dagegen enthält das Wasser in der Tiefe mehr Kohlensäure als an der Oberfläche.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google